

# Zeitschrift

für

## anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 14. Februar 1931

## I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
ROBERT SCHWARZ und PAUL ROYEN-Frankfurt a. M.: Über den Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf. Mit einer Figur im Text . . . . .	1
ROBERT SCHWARZ und PAUL ROYEN-Frankfurt a. M.: Zur Frage nach der Existenz des Hyzons. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	11
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR-Allahabad: Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen. (4. November 1930.) . . . . .	26
H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER-Jena: Die Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten. Mit einer Figur im Text. (10. Dezember 1930.) . . . . .	33
H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER-Jena: Zur Kenntnis der molekular-dispers gelösten Kieselsäuren und Titansäuren. Mit 2 Figuren im Text. (10. Dezember 1930.) . . . . .	44
H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER-Jena: Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Untersuchungen über den enzymatischen Stärkeabbau sowie über die thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure. (10. Dezember 1930.) . . . . .	50
H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER-Jena: Die Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolysäure-Ionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten. Mit 2 Figuren im Text. (10. Dezember 1930.) . . . . .	55
H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER-Jena: Zur Kenntnis des Systems Elektrolyt-Wasser. Die Verteilung der Ionen eines Salzpaars bei der Diffusion durch eine Membran. Mit 2 Figuren im Text. (10. Dezember 1930.) . . . . .	61
B. NEUMANN, C. KRÖGER und H. HAEBLER-Breslau: Über die Bildungswärmen der Nitride. I. Mangannitrid und Chromnitrid. Mit 3 Figuren im Text. (16. Dezember 1930.) . . . . .	65
Z. HERRMANN-Prag: Über die Struktur des Strontiumbromid-Hexahydrats. (11. Dezember 1930.) . . . . .	79
H. PAULSEN-v. BECK-Dresden: Die Darstellung komplexer Bromderivate des 5-wertigen Wolframs. (14. Dezember 1930.) . . . . .	85
FRIEDRICH POLLAK und ETELKA DOKTOR-Wien: Über den Zerfall der unterbromigen Säure. Mit einer Figur im Text. (27. Dezember 1930.) . . . . .	89
ALEXANDER MICKWITZ-Dorpat-Tartu: Selenzellen als Kolorimeter. III. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text. (9. November 1930.) . . . . .	113
R. FRICKE und L. HAVESTADT-Münster i. Westf. u. Greifswald: Beobachtungen zum dielektrischen Verhalten disperser Systeme. Mit einer Figur im Text. (29. Dezember 1930.) . . . . .	120

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- G. TAMMANN und W. BOEHME: Die Temperaturabhängigkeit der Elektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall. (31. Dezember 1931.)
- O. RUFF und H. WALLAUER: Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids. (1. Februar 1931.)
- G. TAMMANN und A. RUPPELT: Die Entmischung lückenloser Mischkristallreihen. (3. Februar 1931.)
- R. HÖLTJE und F. MEYER: Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide. 2. Mitteilung über Phosphoniakate. (4. Februar 1931.)
- M. PRYTZ: Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden. (5. Februar 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



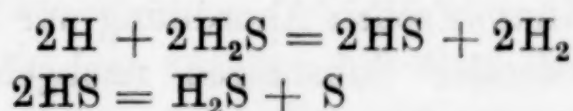
## Über den Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf

Von ROBERT SCHWARZ und PAUL ROYEN

Mit einer Figur im Text

Vor einiger Zeit wurde von R. SCHWARZ und P. W. SCHENK<sup>1)</sup> beobachtet, daß Schwefeldampf nach Passieren eines Siemenselektrosators sich mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxysulfid oder mit Wasserstoff unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  in erhöhtem Maße umsetzt. Es wurde hieraus auf eine Aktivierung des Schwefels geschlossen und bereits damals mit Hilfe von Druckmessungen festzustellen versucht, ob die erhöhte Reaktionsfähigkeit auf einer Spaltung des bei der Arbeitstemperatur von etwa  $730^\circ$  abs. vorliegenden Schwefelmolekülgemisches beruht. In der damals angewendeten Anordnung ließ sich mit Sicherheit keinerlei Dilatation beobachten.

R. SCHWARZ und W. KUNZER<sup>2)</sup> untersuchten dann weiterhin die Zersetzung von Schwefelwasserstoff zwischen  $20^\circ$  und  $465^\circ$  im Elektrosator. Sie fanden oberhalb des Schwefelsiedepunktes eine Rückbildung von Schwefelwasserstoff aus den durch thermischen Zerfall gebildeten Komponenten. Die Rückbildung mußte auf Grund der Arbeit von R. SCHWARZ und P. W. SCHENK durch Aktivierung des Schwefels erklärt werden. Die bei Zimmertemperatur und darunter von anderen Autoren beobachtete Aktivierung des Wasserstoffs durch stille Entladungen hierfür heranzuziehen, erschien deshalb unwahrscheinlich, weil nach E. BOEHM und K. F. BONHOEFFER<sup>3)</sup> aktiver Wasserstoff durch  $\text{H}_2\text{S}$  im Sinne der Gleichungen:



zerstört wird. Die Einwirkung von aktivem H auf Schwefel unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  ist also wenig wahrscheinlich. Sie wurde von VENKA-

<sup>1)</sup> R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 145.

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ u. W. KUNZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 287.

<sup>3)</sup> E. BOEHM u. K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. 119 (1926), 385.

TARAMAIAH<sup>1)</sup> und SCHWAB<sup>2)</sup> beobachtet. Von PANETH, CLEVER, PETERS<sup>3)</sup> und auch von uns konnte sie nicht reproduziert werden.

Wie bei den zuletzt genannten Autoren wurde auch von uns reiner Wasserstoff bei Zimmertemperatur und steigend bis 200° durch einen Quarzglasozonisator geleitet. Unmittelbar nach dem Verlassen des Ozonisators wurde der Wasserstoff über einen Belag von feinverteiltem Schwefel geführt und dann mit Hilfe vom Bleiacetatapier auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelwasserstoff geprüft. Zunächst wurde bei den Blindversuchen keine Schwärzung, d. h. Schwefelwasserstoffbildung beobachtet. Dagegen trat bei den Hochspannungsversuchen sehr schnell eine intensive Schwärzung auf. Nachdem der Ozonisator aber mehrere Stunden unter dauerndem Durchströmen von Wasserstoff auf 700° erhitzt wurde, zeigte sich mit Bleiacetatapier zunächst Schwärzung, auch wenn man den Schwefelbelag wegließ. Also konnte der Schwefel nur aus der Quarzglasoberfläche stammen. Nach einiger Zeit verschwand die Reaktion. Als jetzt die Hochspannungsversuche mit dem Schwefelbelag in der früheren Weise wiederholt wurden, trat in keinem Falle Schwefelwasserstoffbildung mehr ein, ein Befund, der den Beobachtungen von PANETH, CLEVER und PETERS vollkommen entspricht. Offenbar reagierte der spurenweise in der Oberfläche vorhandene Schwefel während der Entladung mit dem Wasserstoff. Wenn dann der Vorrat erschöpft war, konnte auch mit einem hinter dem Feld angebrachten Schwefelbelag keine H<sub>2</sub>S-Bildung mehr eintreten.

#### 1. Differentialmanometrische Messungen am Schwefeldampf bei 465°

Die Grundlage unserer Arbeitsmethode war die Vorstellung, daß unter der Einwirkung der Entladungen die verschiedenen Molekülarten des Schwefels in kleinere Bruchstücke gespalten und dadurch eine entsprechende Druckerhöhung bewirken würden. Ist bei gegebener Temperatur das (mittlere) Molekulargewicht bekannt, so läßt sich mit einer der NERNST'schen Anordnung zur Molekulargewichtsbestimmung hochsiedender Substanzen nachgebildeten Apparatur unter Zugrundelegung der Zustandsgleichung eine quantitative Aussage über den Spalteffekt machen.

Die Apparatur (Fig. 1) besteht aus einem Elektrisator aus Supremaxglas von der bekannten Form eines Siemensozonisators, eingebaut

<sup>1)</sup> VENKATARAMAIAH, Chem. N. 124 (1922), 323.

<sup>2)</sup> SCHWAB, Z. Elektrochem. 34 (1928), 654.

<sup>3)</sup> PANETH, CLEVER u. PETERS, Z. Elektrochem. 33 (1927), 105.



in einen 60 cm langen und 6 cm weiten Nichromröhrenofen. Der Innenbelag besteht aus Graphit, der Außenbelag aus einer Kupferwicklung, die beiderseitig durch Glimmer geschützt ist. Ein zum Elektrisator parallel laufendes Rohr Z führt unten in den etwas erweiterten Ansatz hinein und hat an seinem oberen Ende einen durch Schliff drehbaren Ansatz R. Durch Umschwenken von R fällt die hier untergebrachte Schwefeleinlage durch die Zuführungsröhre Z zum unteren Ende des Ozonisators, um dort zu verdampfen. Die Lötstelle

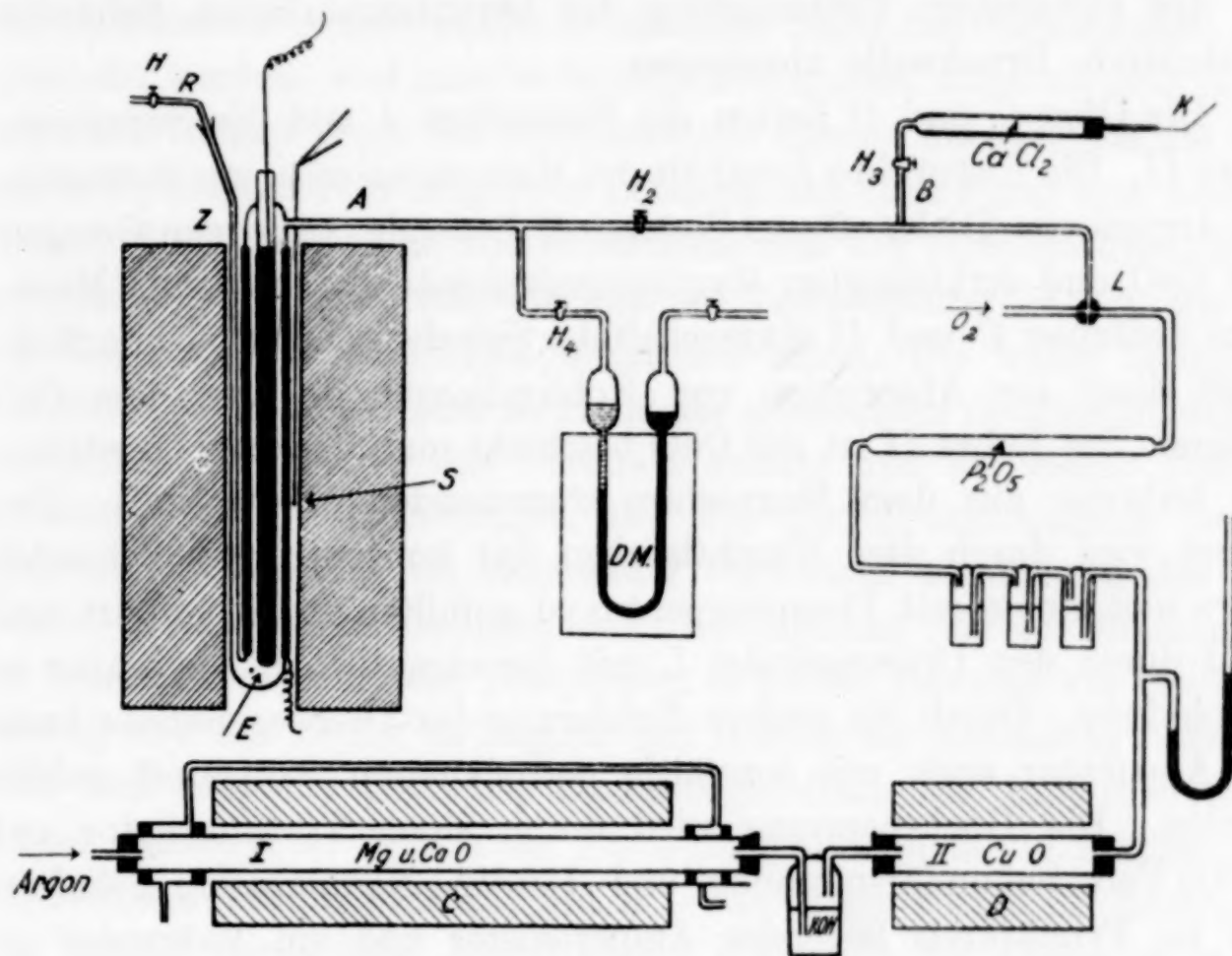


Fig. 1

eines Platin-Platin-Rhodium-Thermoelementes liegt etwa bei S. Der obere seitliche Ansatz A stellt die Verbindung mit der Argon-Sauerstoffzuführung und der Außenluft sowie zum Differentialmanometer D.M. her. Das Manometer bringt insofern eine Abweichung von der NERNST'schen Methode, als auf das Arbeiten mit Quecksilberfaden verzichtet und statt dessen ein Differentialmanometer nach SMITS<sup>1)</sup> eingebaut wurde. Das Instrument besteht aus einer U-förmig gebogenen Röhre, deren beide Schenkel oben Erweiterungen nach Art einer Pipette tragen. Der innere Röhrendurchmesser beträgt 3 mm, im erweiterten Teil 3,5 cm. Der mit dem Elektrisatorraum in Verbindung stehende Schenkel ist mit reinstem, ausgekochtem Paraffinöl

<sup>1)</sup> SMITS, Z. phys. Chem. 39 (1902), 385.

gefüllt, der andere Schenkel mit einem Alkohol-Wassergemisch, dem einige Tropfen Schwefelsäure und zur Färbung Methylrot zugesetzt waren. An den Erweiterungen sind (in der Figur nicht gezeichnete) seitliche Fülltrichter angeschlossen, um nach Vorspülen des Manometers mit Argon eine luftfreie Füllung zu erreichen. Der Stand des Meniskus wird auf einer dahinter angebrachten Millimeterskala abgelesen. Der Ansatz *B*, der zum Ausschluß von Rückdiffusion der Luft gegen den Argonstrom in eine Kapillare *K* mündet, dient dazu, die bei der plötzlichen Verdampfung des heruntergefallenen Schwefels entstehende Druckwelle abzulassen.

Die Öfen *C* und *D* heizen die Eisenröhre *I* und die Supremaxröhre *II*. Die Eisenröhre *I* enthält die MAQUENNE'sche, zur Reinigung des Argons von Stickstoff und Sauerstoff dienende, aus einem Gemisch von CaO und zerkleinerten Magnesiumdrehspänen bestehende Masse. Eine zwischen *C* und *D* eingeschaltete Spiralwaschflasche mit Kalilauge dient zur Absorption von Kohlendioxyd, das aus dem CaO stammt. Die Röhre *II* ist mit CuO beschickt und dient zur Oxydation des teilweise aus dem Magnesium stammenden Wasserstoffs. Das Argon wird durch drei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohr geführt und steht durch den Dreiwegehahn *L* mit der eigentlichen Apparatur in Verbindung. Durch die andere Zuführung des Dreiwegehahnes kann die Apparatur auch mit sorgfältig getrocknetem Sauerstoff gefüllt werden. Die Hochspannung wird durch einen Transformator mit 12000 Volt Sekundärspannung und 150 VA Nennleistung geliefert. Ein im Primärkreis liegendes Amperemeter und ein Voltmeter erlauben, Spannung und Stromstärke im Sekundärkreis zu kontrollieren.

## 2. Beschreibung der Versuche

Da beim Durchgang von Entladungen durch Gase abgesehen von den chemischen Wirkungen auch eine Erwärmung eintritt, mußte bei der Messung der Druckänderungen im Schwefeldampf bei der Entladung die rein thermisch verursachte Druckerhöhung eliminiert werden, um den durch Molekülspaltung bedingten Druckanteil angeben zu können. Um einen Anhaltspunkt über den thermischen Betrag zu bekommen, mußte ein indifferentes Gas der Entladung ausgesetzt werden, in dem diese mit Sicherheit keine Molekülspaltung bewirkte. Wie in der früheren Arbeit von R. SCHWARZ und P. W. SCHENK<sup>1)</sup> wurde zu diesem Zwecke Argon verwandt, das in der auf

<sup>1)</sup> R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, l. c.



S. 4 beschriebenen Weise gereinigt war. Die Apparatur wurde bei  $465^{\circ}$  bis zum Atmosphärendruck mit Argon gefüllt und nach eingetretenem Temperatúrausgleich für eine bestimmte Zeit der Entladung ausgesetzt. Die am Differentialmanometer beobachtete Druckerhöhung wurde als Funktion der Zeit aufgenommen. Gleichzeitig wurde die Amperezahl und die im Elektrisator auftretende Temperaturerhöhung abgelesen. Nach Ausschalten der Hochspannung wurde dann für mehrere Minuten der Abkühlungsverlauf verfolgt. Das Thermoelement mußte außen in nächster Nähe des Elektrisators angebracht werden, weil man in der Entladungszone ohne weiteres nicht auf elektrischem Wege die Temperaturen messen konnte. Da die von einem Pythagorasrohr umgebene Lötstelle sich etwa 3 mm vom Außenbelag befand, zeigte das Thermoelement eine der Temperaturleitungsgeschwindigkeit entsprechende kleinere Temperaturerhöhung, wie sie das Gas tatsächlich im Entladungsraum hatte. Die wahre Temperaturerhöhung ließ sich aber an Hand der gemessenen Druckerhöhungen berechnen, wenn man das Volumen kannte und die kleine Volumenerhöhung mit berücksichtigte, die bei der Druckzunahme durch Miniskusverschiebung im Manometer verursacht wurde. Da das Volumen des Entladungsraumes, das Restvolumen (bis zur Flüssigkeit im Manometer) ferner die Temperatur in beiden Räumen vor der Entladung und der Druck zu Beginn und Schluß der Entladung bekannt war, ließ sich mit Hilfe der Zustandsgleichung die Argonmenge in beiden Räumen zu Beginn der Entladung und — da die Temperatur im zweiten Raume konstant bleibt — die Argonmenge im Restraum am Schluß berechnen. Damit ergibt sich auch die Argonmenge im Entladungsraum nach der Entladung und somit die in diesem Raum eingetretene Temperaturerhöhung. Sie berechnet sich bei einer Entladungsdauer von 2 Minuten zu  $6,0^{\circ}$ . Am Thermoelement außen wurde eine Erhöhung von  $1,7^{\circ}$  festgestellt. Der Quotient aus berechneter und gemessener Temperaturerhöhung lieferte einen Hilfsfaktor für das Thermoelement, womit dann bei den Messungen mit Schwefel die Temperaturzunahme direkt gemessen werden konnte.

Bei den Messungen mit Schwefel wurde folgendermaßen vorgegangen: 0,175 g Schwefel wurden in etwa 2—3 mm großen Kristallen abgewogen und in den Ansatz *R* gebracht. Der Ofen wurde bis zur konstanten Temperatur von  $465^{\circ}$  erhitzt und die ganze Apparatur gründlich mit Argon ausgespült. Nach dem Ausspülen wurden die Hähne *L* und *H* geschlossen. Durch Umschwenken von *R* um  $180^{\circ}$  fiel die Einwaage durch *Z* nach unten in den Elektrisator, um bei *E*

zu verdampfen. Während des Verdampfungsvorganges blieb der Hahn  $H_4$  geschlossen und die dabei entstandene Druckwelle drückte einen entsprechenden Teil des Argons durch  $H_2$ ,  $H_3$  und  $B$  in die Außenluft. Nach etwa 3 Minuten war der Verdampfungsvorgang beendet. Der genaue Endpunkt war dann erreicht, wenn durch Schließen von  $H_2$  und vorsichtiges Öffnen von  $H_4$  keine Veränderung der Nullage am Differentialmanometer mehr zu beobachten war. Auf Grund einiger Vorversuche wurde festgestellt, daß bei der oben angegebenen Einwaage die eingetretene Druckkonstanz etwa 5—6 Minuten anhält. Diese Erscheinung kann so erklärt werden, daß der Schwefel beim Verdampfen in das Argon hineindiffundiert und sein Partialdruck von  $E$  bis zum oberen Ende des Entladungsraumes von nahezu 760 mm bis 0 mm abnimmt. Mit abnehmendem Partialdruck wird aber die mittlere Atomzahl des Schwefelmoleküls kleiner, so daß dieselbe Schwefelmenge, bezogen auf die Raumeinheit im oberen Teil des Elektrisators, einem etwas größeren Druck entspricht als unten. Die Druckabnahme, welche durch ganz allmählich eintretende Kondensation von Schwefeldampf in den kalten Teilen der Apparatur (etwa bei  $A$ ) eintrat, wurde während der beobachteten Zeit von 5 Minuten kompensiert durch die Vermehrung der Schwefelmoleküle, die, mit einer durch fortschreitende Diffusion eintretenden Verminderung des Partialdruckes Hand in Hand ging (vgl. den Druckrückgang nach der Entladung in Spalte 3, 5 und 8 der Tabelle 1).

Nachdem auf diese Weise durch Blindversuche der Druckverlauf bei der Verdampfung und Kondensation bekannt war, wurden die Messungen in der Hochspannung vorgenommen. Die oben angegebene Einwaage wurde wie in den Blindversuchen zur Verdampfung gebracht und nach eingetretener Druckkonstanz die Hochspannung 2 Minuten eingeschaltet. Die Druckerhöhung wurde alle 15 Sekunden notiert und gleichzeitig die Veränderungen am Voltmeter, Amperemeter und Thermoelement. Nach Ausschalten der Hochspannung wurde der Verlauf der Abkühlung am Differentialmanometer weiter verfolgt, um durch Vergleich mit der entsprechenden Abkühlungskurve des Argons Rückschlüsse auf eine etwaige „Rekombination“ der gespaltenen Schwefelmoleküle ziehen zu können. Aus später zu erörternden Gründen wurden auch mit Sauerstoff analoge Druckmessungen gemacht. Die gesamten Versuchsergebnisse sind an Hand nachfolgender Tabelle zu ersehen. Die Amperezahlen in Spalte 2 und 6 bedeuten die Zunahme der Stromstärke während der Entladung. (Diese Erschei-



nung findet man oberhalb 400° sowohl bei Quarzglas wie bei allen gebräuchlichen Glassorten.)

Tabelle 1

Dilatation vom Schwefel-Argongemisch, Argon und Sauerstoff. Spannung 8 kV. Temperatur 465°. (Die Zahlen sind Zentimeter des Differentialmanometers.)

S-Ar-Ge- misch. Dila- tation in 2 Minuten	Amp.	Druckrück- gang in 75'' nach der Entladung	Argon-Dila- tation in 2 Minuten	Druckrück- gang in 75''	Amp.	Sauerstoff- Dilatation in 2 Min.	Druckrück- gang in 75''
4,2	0,76—0,84	—	3,5	—	0,76—0,84	3,1	0,4
4,83	0,62—0,67	—	3,7	—	0,78—0,88	3,2	0,3
4,50	0,78—0,86	—	3,5	—	0,74—0,80	3,0	0,2
5,3	0,74—0,84	— 0,2	3,6	— 0,4	0,74—0,82	3,5	0,25
4,1	0,76—0,83	— 0,1	3,35	— 0,1	—	3,05	0,4
4,3	0,80—0,84	— 0,3	3,75	— 0,3	0,77—0,86	2,90	0,3
4,0	—	— 0,0	3,3	— 0,3	0,77—0,89	Mittel 3,12	0,31
5,4	0,78—0,86	— 0,0	3,35	— 0,2	0,72—0,82		
4,6	0,77—0,86	— 0,2	3,48	— 0,3	0,76—0,82		
Mittel 4,58		0,2	3,50	0,26			

Temperaturerhöhung am Thermoelement nach 2 Min. für Argon, Sauerstoff und Argon-Schwefel = 1,7°

### 3. Diskussion der Messungen

Die am Argon und am Argon-Schwefelgemisch beobachteten Dilationen sind für 2 Minuten Entladungsdauer 3,50 und 4,58 cm. Nach diesen Zahlen könnte also zunächst angenommen werden, daß der Schwefel eine Dissoziation in Moleküle kleinerer Atomzahl oder sogar in Atome erleidet. Für die Deutung der gefundenen Differenz ist es aber notwendig zu berücksichtigen, daß durch die Erwärmung während der Entladung eine Veränderung des Molekulargewichts des Schwefels und dadurch ebenfalls eine Dilatation einsetzt.

Die Änderung der Molekülgröße bei Erwärmung ist zwar aus den Isothermen von PREUNER und SCHUPP<sup>1)</sup> recht genau zu entnehmen, aber die Erwärmung selbst ist einer exakten Berechnung nicht zugänglich, weil weder die spez. Wärme von  $S_{\text{dampf}}$  noch das Temperaturleitvermögen bekannt ist. Die Tatsache freilich, daß die Temperaturzunahme am Thermoelement (außerhalb des Entladungsraumes) innerhalb der Beobachtungsfehler gleich ist bei der Füllung mit Argon, Sauerstoff und Schwefel-Argon läßt darauf schließen, daß im vorliegenden Fall die Temperaturzunahme von der Verschiedenheit der genannten physikalischen Konstanten nicht wesentlich beeindruckt wird.

<sup>1)</sup> PREUNER u. SCHUPP, Z. phys. Chem. 68 (1909), 129.

Beim Sauerstoff und Argon, wo keine thermischen Spalteffekte bei 465° auftreten, läßt sich die Temperaturzunahme, welche sich durch Ablesung am Thermoelement unter Zuhilfenahme des oben erwähnten, am Argon ermittelten Hilfsfaktors von 3,53 berechnet durch die dilatometrische Messung kontrollieren. Die entsprechenden Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle:

Sauerstoff		Argon	
$\Delta T_1$ (Thermoelement)	<u><math>= 1,7^\circ</math></u>	$\Delta T_1$	<u><math>= 1,7^\circ</math></u>
$\Delta T$ (berechnet aus $F \cdot T_1$ )	<u><math>= 6,0^\circ</math></u>	$\Delta T = 1,7 \cdot 3,53$	<u><math>= 6,0^\circ</math></u>
$\Delta T$ (aus der Druckzunahme)	<u><math>= 5,4^\circ</math></u>	$\Delta T$	<u><math>= 6,0^\circ</math></u>

Theorie (6,0°) und Experiment (5,4°) differieren um etwa 10%. Das liegt einmal zum Teil an Ablesefehlern, andererseits ist ja auch die Konstanz von  $F$  für Argon und Sauerstoff nicht ideal erfüllt; denn die Temperaturleitfähigkeiten dieser beiden Gase verhalten sich etwa wie 0,144:0,170. Diese Abweichung und der Ablesefehler können zusammen 10% ausmachen. Wie sich gleich zeigen wird, beobachten wir bei der Messung der Schwefeldilatation Effekte, gegen die die Größenordnung dieses Fehlers keine Rolle mehr spielt, um so mehr als es sich bei dem Schwefelversuch um ein Gemisch von Argon und Schwefel im Verhältnis 3:5 handelt. Aus obigem Beispiel ist zu ersehen, daß man für Schwefel-Argongemisch die Erwärmung mit dem hierfür beobachteten  $\Delta T_1$ -Wert und  $F$  mit genügender Genauigkeit berechnen kann. Für dieses Gemisch wurde, wie Tabelle 1 zeigt, ein  $\Delta T_1$ -Wert von 1,7 beobachtet. Multipliziert mit  $F$  erhält man als wahre Temperaturzunahme im Entladungsraum

$$\Delta T_{\text{schwefel}} = 1,7 \cdot 3,53 = 6^\circ.$$

Wenn Argon und Schwefel praktisch die gleiche Erwärmung erfahren, ist für die Berechnung der erhöhten Dilatation des Schwefels nur noch zu berücksichtigen, daß sich bei einer Temperaturerhöhung von 6° die mittlere Molekülgröße des Schwefeldampfes nicht unbedeutend ändert. Infolge der Abhängigkeit der Dampfdichte vom Druck ist auch die Kenntnis des Partialdruckes des Schwefels im Entladungsraum erforderlich. Diesen genau zu berechnen ist unmöglich und dadurch ist nun auch die Veränderung des Molekulargewichts des Schwefels und die mit ihr verbundene Dilatation nur angenähert zu ermitteln. Führt man die Rechnung unter Zugrundelegung eines Mittelwertes des Partialdruckes durch, so ergibt sich, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eine Druckzunahme des Schwefel-Argongemisches von 3,6 mm infolge der Veränderung des Molekular-



gewichts stattfinden müßte, während im Versuch nur 2,0 mm beobachtet sind.

Wir können jetzt wenigstens so viel sagen, daß auf keinen Fall der beobachtete Mehrbetrag an Dilatation des Schwefels gegenüber reinem Argon durch eine Spaltung der Schwefelmoleküle unter dem Einfluß der Entladung gedeutet werden kann. Vielmehr muß alles, was an Mehrausdehnung gemessen, solange der berechnete Dilatationswert nicht erreicht ist, der normalen thermischen Dissoziation zugeschrieben werden.

Würde bei Schwefel ähnlich wie bei Wasserstoff oder Chlor ein meßbarer Zerfall in Atome eintreten, so müßte er sich im gleichen Sinne auf die Dilatation auswirken wie die thermische Spaltung.

Der experimentelle Dilatationsbefund bedeutet somit eine relative Kontraktion. Das Zurückbleiben hinter dem errechneten Betrag an thermischer Dilatation ist möglicherweise einem Vorgang zuzuschreiben, der nach Art der Sauerstoff-Ozonbeziehung etwa als  $3S_2 = 2S_3$  zu formulieren wäre. Diese Annahme ist freilich so lange mit Unsicherheit behaftet, als man nicht auf das exakteste die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts zwischen den Schwefelmolekülarten kennt. In unserer Berechnung der Schwefeldilatation als Funktion der Erwärmung haben wir stillschweigend angenommen, daß die Geschwindigkeit genügend groß ist, um nach 2 Minuten die neue Gleichgewichtslage vollständig zu erreichen. Dies ist sicher nur genähert der Fall. Einer genauen Berechnung ist die Frage aber nicht zugänglich, weil an jeder Stelle des Raumes durch den Diffusionsvorgang ein anderer Partialdruck herrscht. Der Mittelwert aller dieser Partialdrucke, der für unsere Näherungsrechnung der thermischen Spaltung ausreichte, würde hier zu gänzlich falschen Resultaten führen.

Die Hypothese einer  $S_3$ -Bildung ist nicht von der Hand zu weisen, Sowohl NERNST<sup>1)</sup>, wie PREUNER und SCHUPP<sup>2)</sup> wurden auf Grund von Anomalien bei den Messungen der Dampfdichte veranlaßt, die Möglichkeit der Existenz eines „Thiozons“ zu diskutieren.

In Analogie zum Ozon, das sich thermisch erst oberhalb 2000° zu bilden beginnt, könnte im Elektrisator bei niedriger Temperatur die endotherme Thiozonbildung erfolgen. Träte sie ein, so könnte in der Tat die Kontraktion nur geringfügig sein, weil bei der Temperatur von 465° nur sehr wenig  $S_2$ -Moleküle vorhanden sind. Weiterhin ver-

<sup>1)</sup> W. NERNST, Z. Elektrochem. 9 (1903), 622.

<sup>2)</sup> PREUNER u. SCHUPP, l. c.

braucht der Vorgang  $3\text{S}_2 = 2\text{S}_3$   $\text{S}_2$ -Moleküle, so daß zur Wahrung des Gleichgewichts mit  $\text{S}_6$  und  $\text{S}_8$  diese Molekülarten durch Spaltung  $\text{S}_2$  nachliefern müssen. Dann steht aber einer primären Kontraktion eine sekundäre Dilatation (z. B.  $\text{S}_6 = 3\text{S}_2$ ) gegenüber. Das neue Gleichgewicht mit  $\text{S}_3$  macht die ohnedies schon außerordentlich komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse noch unübersichtlicher. Falls die Nachlieferungsgeschwindigkeit der Reaktionen  $\text{S}_6 = 3\text{S}_2$  und  $3\text{S}_8 = 4\text{S}_6$  ziemlich groß ist, sind im Gegensatz zu Sauerstoff unter Umständen nur kleine Kontraktionen zu erwarten, die keineswegs der gebildeten  $\text{S}_3$ -Menge proportional sind.

Die oben angestellten Überlegungen zeigen im Verein mit den Befunden von NERNST und PREUNER-SCHUPP, daß man eine  $\text{S}_3$ -Bildung durchaus diskutieren und die von R. SCHWARZ und P. W. SCHENK beobachtete Aktivierung auch so erklären kann, daß nicht eine Anregung der Schwefelmoleküle, sondern Thiozonbildung für den Effekt verantwortlich ist.

#### Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten des Schwefeldampfes im Felde stiller elektrischer Entladungen durch dilatometrische Messungen bei einer Temperatur von  $465^\circ$  untersucht.

Die beobachteten Effekte schließen mit Sicherheit eine Spaltung in Atome aus, lassen aber, da eine relative Kontraktion eintritt, die Möglichkeit offen, daß sich während der Entladung eine Modifikationsänderung im Sinne der Bildung von  $\text{S}_3$  (Thiozon) vollzieht.

Da mehrere für die exakte Berechnung des experimentellen Befundes notwendige physikalische Konstanten des Schwefels noch nicht bekannt sind, ist vorerst eine eindeutige Beantwortung der Frage nicht zu geben.

*Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.*



## Zur Frage nach der Existenz des Hyzons

VON ROBERT SCHWARZ UND PAUL ROYEN

Mit 3 Figuren im Text

Wenn Wasserstoff in einem Ozonisor der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, entsteht nach VENKATARAMAIAH<sup>1)</sup> sowie nach WENDT und LANDAUER<sup>2)</sup> eine aktive Modifikation, die auf Grund dilatometrischer Messungen als H<sub>3</sub> „Hyzon“ angesprochen wurde. Auch durch  $\alpha$ -Strahlen soll diese Modifikation nach den zuletzt genannten Autoren gebildet werden. Die Reproduktion dieser Versuche scheint auf beträchtliche Schwierigkeiten zu stoßen. So gelang es PANETH, CLEVER und PETERS<sup>3)</sup> weder, eine Aktivierung durch die stille Entladung mit Hilfe der H<sub>2</sub>S-Methode zu bestätigen, noch den Versuch der  $\alpha$ -Strahlenwirkung mit positivem Erfolg zu wiederholen.

Da die einzige Stütze für die Annahme eines triatomaren H<sub>3</sub> auf dem von WENDT und LANDAUER beobachteten Kontraktions-effekt (27%!) ruht, der zudem von PANETH und Mitarbeitern nicht reproduziert werden konnte, erschien es wünschenswert, die Frage nach der Entstehung dieser Modifikation des Wasserstoffes erneut zu bearbeiten und insbesondere durch sorgfältige dilatometrische Messungen, die durch die Entladung bewirkte Volumenänderung des Gases festzulegen.

**Beschreibung der Apparatur.** Bei dem Bau der Apparatur (Fig. 1) waren es vor allem zwei Punkte, welche die Art der endgültigen Anordnung bestimmten. Erstens handelte es sich darum, einen möglichst reinen Wasserstoff zu erhalten und zweitens ein Manometer zu verwenden, das zur Messung kleinster Druckunterschiede in einem Druckgebiet von etwa 4 cm eine genügend hohe Empfindlichkeit besaß.

Zur Erzeugung reinsten Wasserstoffes wurde die von A. NOYES<sup>4)</sup> angegebene Anordnung mit einigen kleinen Abänderungen über-

<sup>1)</sup> VENKATARAMAIAH, Chem. Ber. 124 (1922), 323.

<sup>2)</sup> WENDT u. LANDAUER, Journ. Am. Soc. 44 (1922), 510.

<sup>3)</sup> PANETH, CLEVER u. PETERS, Z. Elektrochem. 33 (1927), 105.

<sup>4)</sup> A. NOYES, J. Am. Chem. Soc. 29 (1910), 1720.

nommen. Der Wasserstoff enthielt Spuren von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff. Um zunächst den letzteren zu entfernen, leitete man das Gas durch Kugeln  $K_1$ ,  $K_2$  in die 4 m lange Spirale  $Sp$  von etwa 1 cm Weite und dann durch die Kugeln  $K_3$ ,  $K_4$  zum Gas-

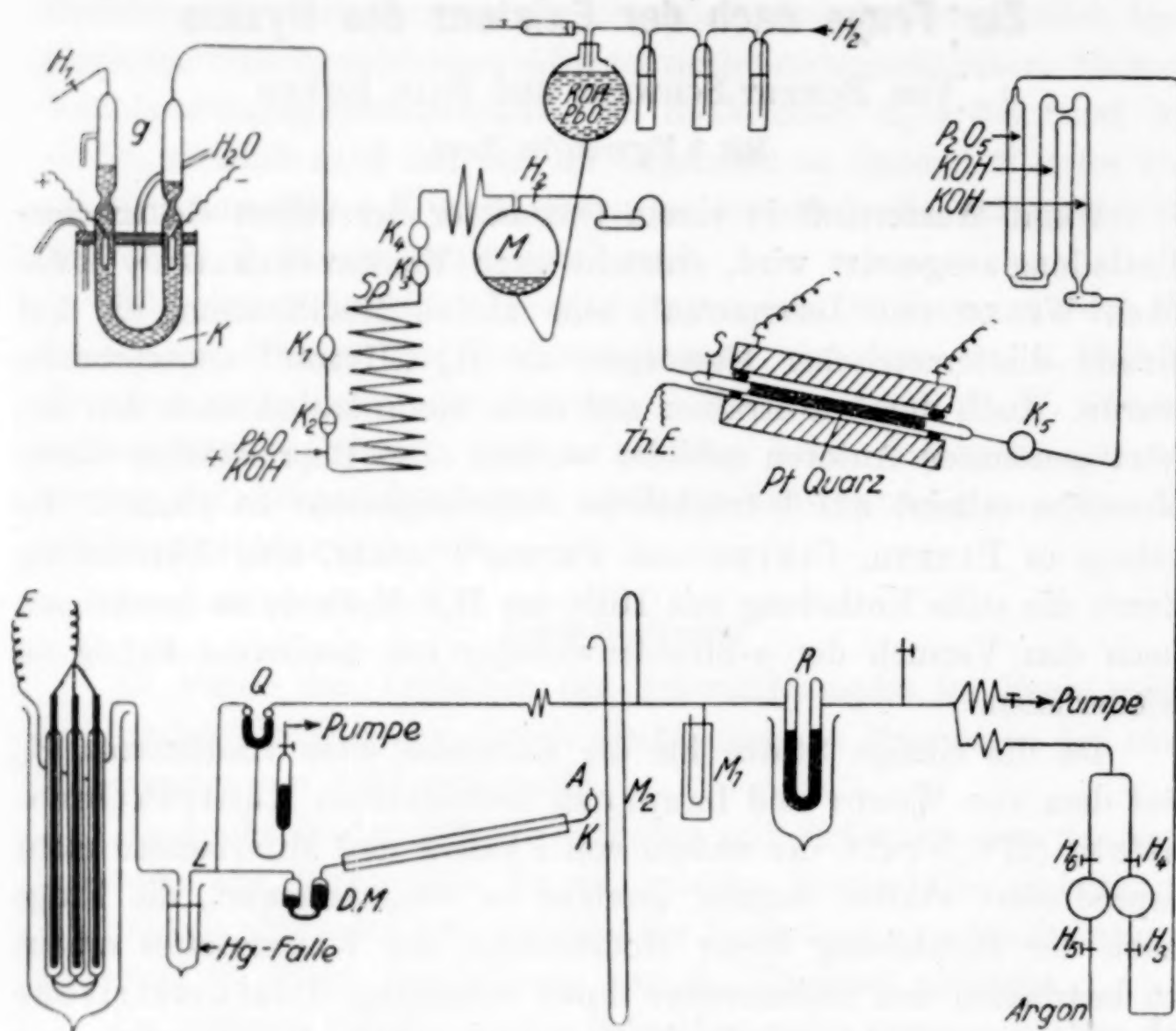


Fig. 1

meter  $M$ . Die Spirale war mit 15%iger Kalilauge gefüllt, der etwas Bleioxyd zugesetzt war. Das Gas wurde im Gasometer  $M$  aufbewahrt. Seine Einrichtung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Als Gasometerflüssigkeit wurde 50%ige Kalilauge mit etwas Bleioxyd verwandt. Damit die Außenluft nicht mit der Gasometerflüssigkeit in Berührung kam, stand die obere Gasometerkugel dauernd unter einer Wasserstoffatmosphäre. Vom Gasometer aus gelangte der Wasserstoff in das Supremaxrohr  $S$ , das mit platinieren Quarzstückchen beschickt war. Das Rohr wurde durch einen elektrischen Ofen geheizt. An dem Platinkatalysator wurden Spuren Sauerstoff, die noch in dem Gas waren, quantitativ zu Wasser verbrannt. Der mit Wasserdampf beladene Wasserstoff gelangte nun in die eigentliche Trocknungsanlage  $T$ . Diese bestand aus drei hintereinander



verbundenen 60 cm langen, 3 cm weiten Glasröhren, von denen die beiden ersten mit Ätzkali, die letzte mit Phosphorpentoxyd gefüllt waren. Von hier aus führte eine Leitung in die Kugel  $H_2$ , welche durch die Hähne  $H_3$  und  $H_4$  geschlossen werden konnte. Die analoge Kugel  $Ar$  diente zur Argonzuführung. Die Kugeln hatten den Zweck, die Feineinstellung des Druckes in der Apparatur zu erleichtern.

Von der elektrolytischen Zelle an bis zum Entladungsort in der Wasserstoffleitung wurde die ganze Apparatur verblasen. Allerdings ließ sich das Einfügen von einigen Fetthähnen nicht vermeiden. Um die in den Hähnen aufgenommenen Verunreinigungen zu beseitigen, wurde der Wasserstoff (bzw. das Argon) durch die U-Röhre  $R$  geleitet, die mit sorgfältig im Vakuum ausgeglühter Absorptionskohle gefüllt war. Durch Tiefkühlung von  $R$  mit flüssiger Luft wurden alle Verunreinigungen hier kondensiert und absorbiert und zugleich dem Gas die letzten Spuren Feuchtigkeit genommen. Vor jeder neuen Gasfüllung wurde das Absorptionsrohr  $R$  im Vakuum der an die Apparatur angeschlossenen Pumpe abgeheizt und auf diese Weise die aufgenommenen Verunreinigungen beseitigt. Zwei Manometer mit verschiedenem Meßbereich  $M_1$  und  $M_2$  dienten zur Druckmessung beim Füllen. Durch das Quecksilberventil  $G$ , das hier an Stelle eines Fetthahnes gewählt wurde, war die Wasserstoffzuleitung zu schließen. Von  $Q$  aus ging die Leitung weiter, um sich in  $L$  zu gabeln. Nach links ging sie durch eine Gasfalle in den Dreiröhren-elektrisor. Nach rechts wurde die Verbindung mit dem Differentialmanometer  $D. M.$  hergestellt. Für dieses wurde eine von DRUCKER<sup>1)</sup> gegebene Anordnung gewählt. Das Manometer bestand aus einem U-Rohr von 10 cm Höhe, dessen beide Schenkel stark erweitert waren. Der eine Schenkel stand über  $L$  mit dem Elektrisor  $E$  in Verbindung. Der andere Schenkel mündete in eine 60 cm lange Kapillare, die am Schluß ein Kügelchen  $K$  trug. Das U-Rohr wurde etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, und dann über dem rechten Schenkel so viel reine konzentrierte Schwefelsäure gebracht, daß bei einer Druckdifferenz von 4 cm Hg der Meniskus etwa 10 cm vom Anfang der Kapillare stand. Dann wurde das Instrument von beiden Seiten mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert und die Kapillare hinter der Kugel  $K$  bei  $A$  abgeschmolzen. Eine kleine Niveaudifferenz der Quecksilberkuppen in den erweiterten Schenkeln entsprach einer sehr großen Verschiebung des Schwefel-

<sup>1)</sup> DRUCKER, Z. phys. Chem. 90 (1925), 513.

säuremeniskus in der Kapillare. Durch Eichung über ein größeres Druckintervall wurde die Empfindlichkeit zu 0,0175 mm Hg pro mm Verschiebung bestimmt. Da mit Lupenablesung noch Zehntelmillimeter zu unterscheiden waren, so konnte die Empfindlichkeit noch zehnmal größer angesetzt werden, so daß 0,1 mm rund 0,0018 mm Hg entsprach. Da bei unseren Versuchen auch die Anwesenheit von Quecksilberdämpfen im Elektrisator vermieden werden sollte, andererseits bei den Versuchen mit tiefgekühltem Elektrisator vom Quecksilberspiegel des Manometers mit der Zeit gewisse, wenn auch sehr kleine Mengen hinübergelangen wären, wurde eine Hg-Falle in Form eines U-Röhrchens eingesetzt und während der ganzen Versuche dauernd mit flüssiger Luft gekühlt. Der Elektrisator war ein Dreiröhrenaggregat in der Art der Siemensozonisatoren. Die drei Entladungsräume standen unten miteinander in Verbindung. Ihr Gehalt betrug 0,030 Liter. Der Innenbelag war Kohle, der Außenbelag Zinnfolie. Das ganze Aggregat stand in einem großen Dewargefäß, das so weit hinaufreichte, daß der Spiegel der flüssigen Luft bzw. der anderen zur Temperaturregelung angewendeten Flüssigkeiten noch mehrere Zentimeter über dem oberen Ende der drei Entladungsräume stand. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß der Elektrisator innen stundenlang mit heißer, rauchender Salpetersäure vorbehandelt wurde, um alle Spuren organischer Substanz gründlich zu entfernen. Intensives Nachspülen mit Leitfähigkeitswasser und Trocknen im Hochvakuum unter Abheizen bei mehreren 100° garantierten für eine vollkommen saubere Oberfläche. Für die Lieferung der Hochspannung kam ein Transformator mit 12000 Volt Sekundärspannung und 150 VA Nennleistung zur Anwendung.

#### Versuche

WENDT und LANDAUER haben ihre Kontraktionsmessungen an Wasserstoff in der Glimmentladung bei einem Gasdruck von 3 cm Hg vorgenommen. Sie verwendeten ein einfaches Quecksilberschräghrmanometer und konnten feststellen, daß bei Zimmertemperatur eine geringe Kontraktion eintrat, die dann für die anderen Temperaturgebiete mit der Tiefe stark zunahm und bei  $-180^{\circ}$  8 mm betrug. Das sind bei 3 cm Anfangsdruck 27% Druckabnahme. Unsere Versuche wurden in Hinblick auf diese Ergebnisse etwa in denselben Temperaturgebieten und bei etwa 4 cm Druck vorgenommen. Der Einfluß der Strömwärme auf den Verlauf der Druckkurve wurde in ihrer Arbeit nicht diskutiert. Um diesen Faktor



berücksichtigen zu können, nahmen wir vergleichende Messungen mit Argon vor, wobei allerdings für die Auswertung die im Vergleich zu Argon extrem hohe Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs berücksichtigt werden mußte.

Bei den Versuchen um  $-180^{\circ}$  wurde der Elektrisator mit flüssiger Luft gekühlt. Um über eine längere Versuchszeit die Temperatur konstant zu halten, wurde die verdampfende Flüssigkeit durch regelmäßiges Nachfließen aus einem Vorratsgefäß auf gleichem Niveau und gleicher Temperatur gehalten. Der Verlauf des Temperaturganges konnte mittels des Differentialmanometers in Blindversuchen exakt geprüft werden; wie sich aus der in Fig. 2 eingezeichneten Kurve des Temperaturganges ergibt, blieb für die ganze Dauer des Versuches die Temperatur hinreichend konstant.

Von den vielen Versuchen sei der Gang eines Wasserstoffversuches bei  $-180^{\circ}$  kurz beschrieben. Die ganze Apparatur wurde zunächst unter Abheizen gründlich evakuiert. Dann füllte man durch  $H_3$  und  $H_4$  mit Wasserstoff bis zum Atmosphärendruck. Zur Messung dieses Druckes diente das große Manometer  $M_2$ . Darauf erhitze man den Elektrisator aufs neue und erreichte durch die Wasserstofffüllung, daß die Erwärmung sich bis in die innere Kohlefüllung fortpflanzte. Hierauf wurde wieder evakuiert, dabei aber ständig dem Elektrisator von außen Wärme zugeführt, so daß das vorher in der Kohlefüllung entstandene Wärmereservoir sich nur sehr langsam abkühlen konnte. Dieses Füllen, Abheizen und Evakuieren wurde mehrmals wiederholt. Hierauf füllte man den Dewar der Quecksilberfalle und den großen Dewar mit flüssiger Luft. Zum Schluß ließ man so viel Wasserstoff in die Apparatur, daß der Meniskus des Differentialmanometers am Anfang der Skala spielte. Dann zeigte  $M_1$  etwa 4,2 cm Hg an. Daraufhin wurde das Quecksilberventil geschlossen. Nach etwa 15 Minuten war Temperatur- und Druckkonstanz erreicht. Die Anfangslage des Manometers wurde notiert und die Hochspannung eingeschaltet. Die Spannung betrug etwa 10 kV und die Stromstärke 3 mA. Nach dem Ausschalten der Hochspannung wurde die Druckabnahme wieder zuerst jede Minute notiert und später alle 5 Minuten. Die Entladungsdauer betrug einmal 70 Minuten, sonst 110 Minuten. Die Abkühlung wurde einmal 45 Minuten und in den anderen Fällen 60 Minuten lang gemessen. Der Druckverlauf nach der Entladung wurde hier als Abkühlungsverlauf bezeichnet. Das gilt streng genommen nur für Argon, für Wasserstoff nur unmittelbar nach dem Ausschalten. Die Versuche

mit Argon wurden unter vollständig analogen Bedingungen durchgeführt. Man sieht am Verlauf der Argonkurve sehr gut, daß am Schluß die Anfangslage wieder erreicht wird, was den Beweis für die Temperaturkonstanz während der Versuche bildet (Fig. 2 und 3).

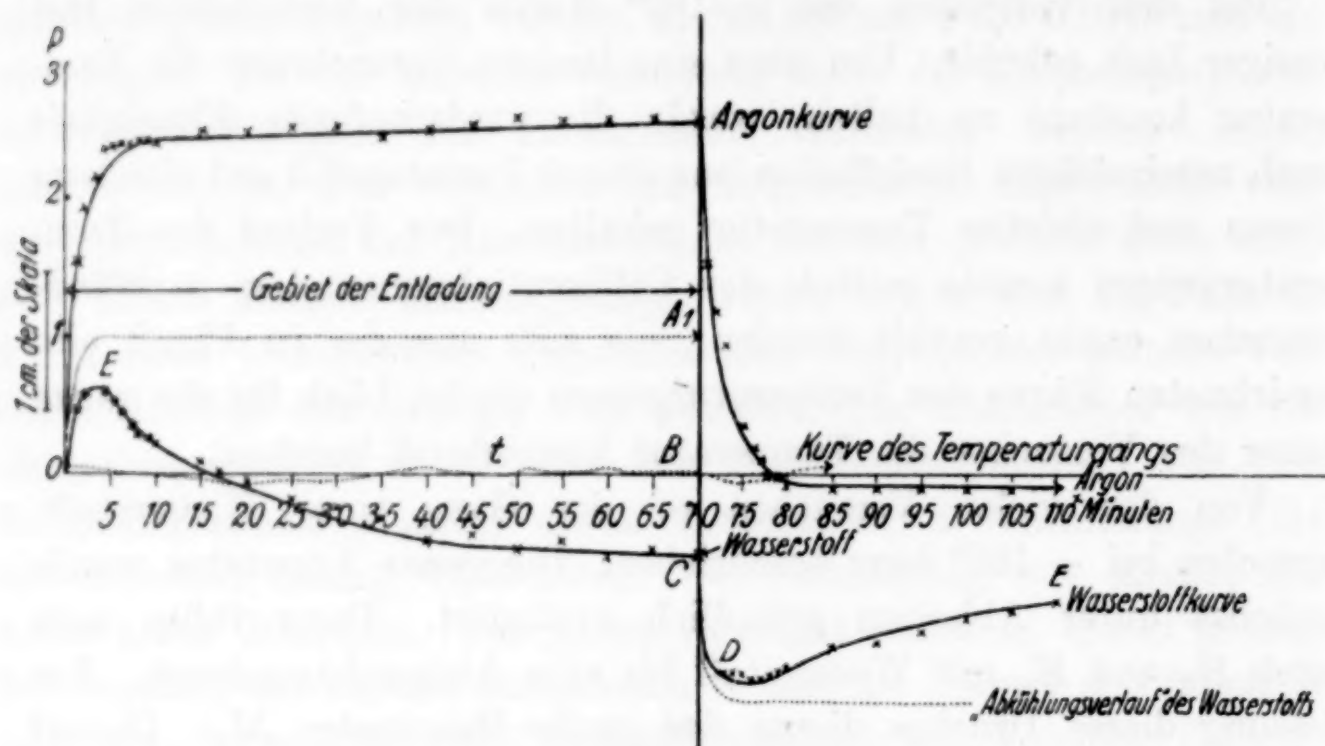


Fig. 2

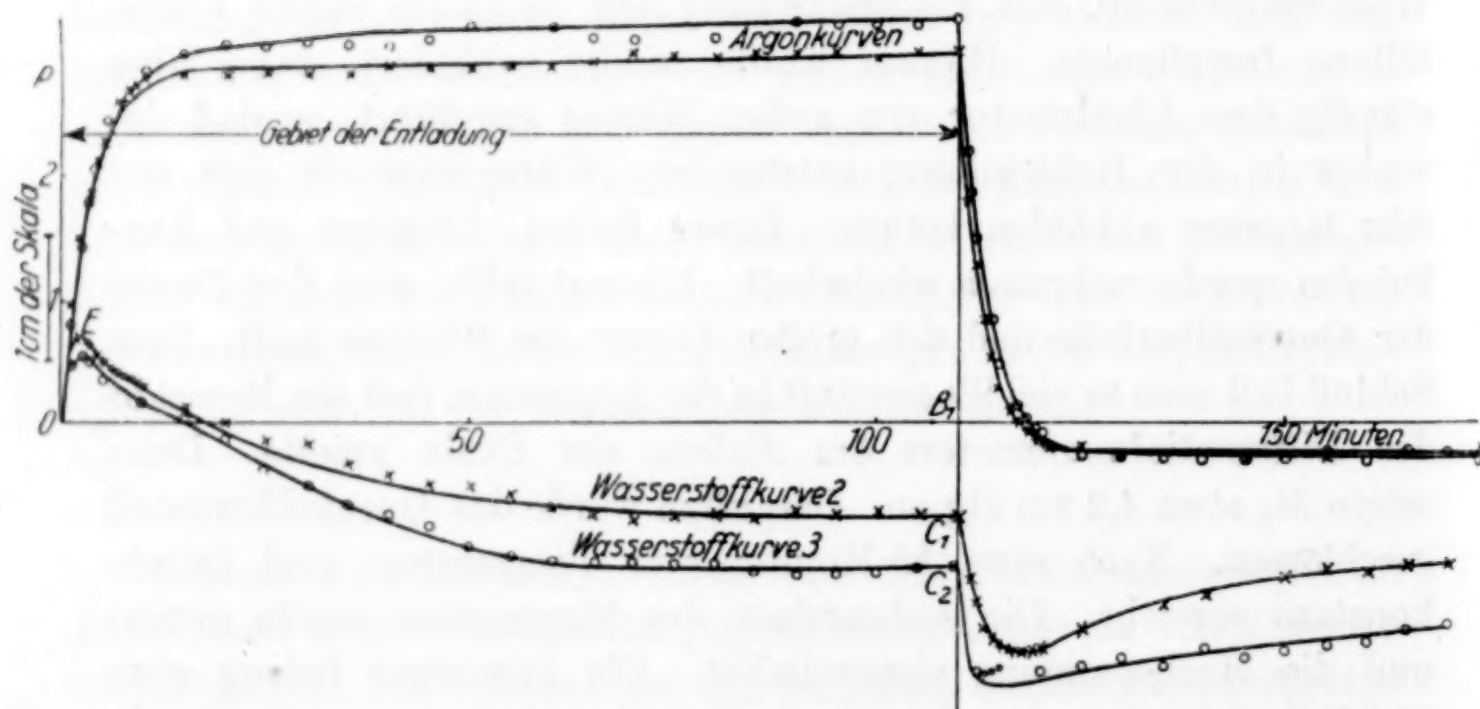


Fig. 3

Die Ergebnisse finden sich in Form von Tabellen und Diagrammen. Die große Zahl von Einzelversuchen, die weitgehend übereinstimmen, in Form vielzahliger Tabellen wiederzugeben, erübrigt sich. In Tabelle 1 ist lediglich je ein Versuch an Argon und Wasserstoff bei  $+22^\circ$  und  $-78^\circ$  wiedergegeben, während die bei  $-185^\circ$  durchgeführten Hauptversuche graphisch in den Figg. 2 und 3 nieder-



gelegt sind. Hervorzuheben ist, daß die Kontraktion eindeutig zwischen 70 und 80 Minuten beendet ist. Sie beläuft sich, wenn eine ganze Versuchsserie mit derselben Füllung durchgeführt wird, immer auf denselben Betrag. Darin liegt der Beweis für eine vollständige Reinheit des angewandten Wasserstoffs.

Tabelle 1.

Die Zahlen bedeuten Zentimeter der Manometerskala

Zeit in Min.	Temp. + 22°	Temp. + 25°	Temp. - 77°	Temp. - 76°
	Argon	Wasserstoff	Argon	Wasserstoff
	Anfangs- druck 3,6 cm 10 kV 3,0 mA	Anfangs- druck 3,65 cm 10 kV 3,0 mA	Anfangs- druck 3,9 cm 10 kV 3,0 mA	Anfangs- druck 3,94 cm 10 kV 3,0 mA
0	4,70	6,75	3,59	1,86
1	4,75	6,77	3,65	1,55
2	4,80	6,78	3,71	1,45
3	4,81	6,79	3,79	1,40
4	4,83	6,79	3,85	1,37
5	4,84	6,79	3,90	1,34
6	4,86	6,79	3,96	1,32
7	4,86	6,79	4,01	1,30
8	4,88	6,79	4,06	1,29
9	4,89	6,79	4,11	1,26
10	4,89	6,79	4,17	1,25
11	4,90	6,79	4,21	1,24
12	4,83	6,79	4,05	1,12
13	4,79	6,78	4,00	1,08
14	4,76	6,76	3,94	1,05
15	4,73	6,75	3,91	1,05
16	—	—	3,90	1,05
17	—	—	3,88	1,05
18	—	—	3,88	1,05
20	4,71	6,73	—	—

Diskussion der Versuchsergebnisse. Die Versuche bei Zimmertemperatur (Tabelle 1) lassen erkennen, daß in den 11 Minuten der Entladung das Argon noch nicht seine höchste Temperatur erreicht hat, denn in der 10. Minute ist noch kein Stillstand der Druckerhöhung festzustellen. Vergleicht man die entsprechenden Wasserstoffzahlen mit denen des Argons, so fällt auf, daß nach der 3. Minute (in manchen Versuchen nach der 4. Minute) keine weitere Druckerhöhung auftritt. Da in beiden Versuchsreihen annähernd dieselbe Elektrizitätsmenge die Gase passiert, müßte auch der Größenordnung nach gleiche Erwärmung entstehen. Nun hat aber der Wasserstoff eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit, so daß er bei der Entladung gegenüber der Glaswand nicht so hohe Temperaturdifferenzen annehmen kann, wie das Argon. Das findet seinen

Ausdruck in dem gegenüber Argon früheren Eintreten der Druckkonstanz. Wenn der Unterschied im Wärmeleitvermögen nicht so groß wäre, könnte man den Druckverlauf des Wasserstoffs ohne weiteres als eine relative Kontraktion deuten. Aber so muß man den Druckverlauf wohl nur mit der geringeren Erwärmung in Zusammenhang bringen. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß sich dem Ganzen schon eine geringfügige Kontraktion überlagert.

Anders liegen die Verhältnisse bei  $-77^{\circ}$ . Aus Tabelle 1 ersieht man, daß der Wasserstoff sich eindeutig unter der Einwirkung der Entladung kontrahiert, und Argon wie in den Versuchen bei Zimmertemperatur nur eine Erwärmung erleidet, die nach Aufhören der Entladung, wie aus der Druckabnahme folgt, sich allmählich wieder ausgleicht.

Die Ergebnisse der Versuche bei  $-185^{\circ}$  seien an Hand von Fig. 2 besprochen. In der Figur sind die Drucke als Ordinaten und die Zeit als Abszisse gezeichnet, 3 cm der Ordinate entsprechen einem Zentimeter der Skala des Differentialmanometers.

### 1. Versuche mit Argon

Beim Einschalten der Hochspannung beobachtet man zunächst einen plötzlichen Anstieg des Manometers. Diese ruckartige Druckerhöhung rührt von der unmittelbar mit der Entladung erfolgenden Erwärmung des Gases her. Nach etwa 15—20 Minuten ist ein Punkt erreicht, wo die dauernd von der Entladung zugeführte Wärme in demselben Maße an die kältere Umgebung (flüssige Luft) abgegeben wird, wie die Entladung sie liefert, so daß keine weitere Temperaturerhöhung und damit auch keine Druckzunahme mehr eintritt. Die Druckkurve nimmt einen fast horizontalen Verlauf bis zum Ausschalten der Entladung. Nach dem Ausschalten hört die Nachlieferung der abgeleiteten Wärme auf, so daß sehr schnell Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung eintritt. Dazu werden etwa 10 Minuten benötigt. Die nach der Entladung steil abfallende Kurve ist sozusagen das Spiegelbild der zu Beginn steil aufsteigenden Kurve und hat typisch den Charakter einer NEWTON'schen Abkühlungskurve. Daß man nach 115 Minuten bzw. 170 Minuten fast wieder zum Anfangsdruck bei Beginn der Entladung gelangt ist, beweist, daß Temperaturkonstanz während der Versuchszeit vorlag. Zum Vergleich, inwieweit die nicht ganz zu vermeidenden Temperaturschwankungen das Kurvenbild beeinflussen, ist in Fig. 2



die Kurve des Temperaturganges ( $t$ ) eingezeichnet, der ein Blindversuch ohne Entladung zugrunde liegt.

## 2. Versuche mit Wasserstoff

Zu Beginn der Entladung haben wir wieder den steilen Druckanstieg, wie er der schnellen Erwärmung bei Argon entsprach. Aber schon zwischen der zweiten und dritten Minute bekommt die Kurve einen scharfen Wendepunkt und läuft stetig abwärts. Diese Abwärtsbewegung, welche also einer Kontraktion entspricht, hält etwa bis zur 70.—75. Minute an, um dann denselben horizontalen Verlauf zu nehmen, welcher bei Argon dem Zustand des Temperaturgleichgewichtes entspricht. Es ist zu beachten, daß dieser Zustand bei Argon schon vor der 20. Minute eingetreten ist. Man kann also sagen, daß nach 70 Minuten die Kontraktion des Wasserstoffs beendet ist. Diese Tatsache ist zur Beurteilung des Reinheitsgrades außerordentlich wichtig. Wenn, wie in unseren Versuchen, dann die Entladung noch weitergeführt wird und keinerlei Kontraktion mehr eintritt (Fig. 3), so kann man sagen, daß der Clean-up-Effekt in unserer Apparatur ausgeschaltet ist. Da offenbar die thermische Dilatationskurve des Wasserstoffs kurze Zeit nach der Entladung von dem Sekundärvorgang der Kontraktion überlagert wird, so besteht die Notwendigkeit, wenigstens ungefähr den Betrag der thermischen Dilatation zu kennen. Man darf annehmen, daß bei der Entladung sowohl im Argon wie im Wasserstoff der Strom der Größenordnung nach dieselbe Leistung aufweist, weil Stromstärke und Spannung im Sekundärkreis in beiden Versuchsserien auf derselben Höhe gehalten wurden. Sieht man zunächst von der Wärmeleitung ab, so erfahren die beiden Gase, wenn ihnen in der Zeiteinheit dieselbe Energiemenge zugeführt wird, eine Temperaturzunahme, die umgekehrt proportional der Wärmekapazität des Kubikzentimeters und damit umgekehrt proportional ihrer Molarwärme ist. Da die Wärmekapazität eines Kubikzentimeters eines Gases um einige Zehnerpotenzen kleiner ist als die eines Kubikzentimeters Glas, so ist verständlich, daß die Temperatur im Gas zu Anfang viel schneller zunimmt als im Glas, bis durch Ausbildung einer gewissen Temperaturdifferenz gegenüber der Glaswand die Wärmeableitung so groß geworden ist, daß ein stationärer Zustand eintritt, wo keine weitere Temperaturzunahme stattfindet. Die Wärmeableitung ist aber nicht allein von der Wärmeleitfähigkeit des Gases abhängig, sondern auch von der des Glases. In unserem Falle müssen statt

der Wärmeleitfähigkeit die Temperaturleitfähigkeiten berücksichtigt werden. Die Temperaturleitfähigkeiten sind die Quotienten aus Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Kubikzentimeters. Die Wärmekapazität des Kubikzentimeters ist bei Gasen außerordentlich klein, weil die Kapazität eines Mols, also von  $22400 \text{ cm}^3$ , nur einige gcal beträgt. Dadurch sind die Temperaturleitfähigkeiten sehr groß gegenüber denselben Größen bei festen Körpern, und es spielt für die Größe der zwischen Glas und Gas auftretenden Temperaturdifferenz die relativ kleine Temperaturleitfähigkeit des Glases eine große Rolle. Die Temperaturleitfähigkeiten von Argon und Wasserstoff verhalten sich (LANDOLT-BÖRNSTEIN) bei  $-182^\circ$  wie:

$$\frac{0,01420}{3} : \frac{0,1481}{4,9} \text{ oder wie } 1:6,5,$$

Molvol. in  $\text{cm}^3$  Molvol. in  $\text{cm}^3$ ,

wenn 0,01420 die Wärmeleitfähigkeit und 3 cal die Molarwärme des Argons, 0,1481 die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs und 0,49 cal seine Molarwärme ist.

Hinge nun die Größe der Temperaturdifferenz zwischen Glas und Gas nur von den Temperaturleitfähigkeiten der Gase und nicht von denen des Glases ab, so müßten sich die Ausdehnungen von Wasserstoff und Argon umgekehrt wie die Leitfähigkeiten, also wie 6,5:1 verhalten. Die Wasserstoffkurve läuft in Fig. 4 zunächst bis *E* aufwärts. Bis zu diesem Punkt ist also sicher Temperaturzunahme eingetreten. Das Spiegelbild dieses Kurventeiles liegt in Fig. 2 bei *CD* und ist fast  $\frac{1}{3}$  größer als das Stück bei *E* im Anfang der Entladung, weil offenbar die Rekombination etwas später einsetzt als die entsprechende Kontraktion zu Beginn der Entladung. Das Stück *CD* ist im Mittel aus den Figg. 2 und 3 drei Ordinatenzentimeter. Also verhalten sich die Temperaturzunahmen mindestens wie 3:9 bzw. wie 1:3, anstatt wie die Theorie es verlangt, wie 1:6,5. Berücksichtigt man noch das Verhältnis der Molarwärmen der beiden Gase, so erfährt das theoretische Verhältnis der Erwärmung eine weitere Verschiebung und entfernt sich noch mehr von dem experimentell ermittelten. Sind die Molarwärmen 3 und 4,9 cal, so wird dieses Verhältnis:  $\frac{1}{4,9} : \frac{6,5}{3}$  oder 1:10,6.

Das experimentell ermittelte Verhältnis 1:3 beweist also, daß es nicht nur auf die Temperaturleitfähigkeit des Gases, sondern auch auf die des Glases ankommt.



Die Gesamtkontraktion des Wasserstoffs läßt sich nun wie folgt berechnen: Aus dem Verlauf der Abkühlung wurde die thermische Dilatation zu drei Ordinatenzentimeter im Mittel bestimmt, was einen Minimalwert darstellt. Der wahre Wert dürfte etwas höher, aber nicht mehr als 4 cm sein. Wir legen für die Rechnung den Minimalwert zugrunde. Um die Gesamtkontraktion zu erhalten, muß man zur thermischen Dilatation von 3 cm noch die Strecken  $BC$  (Fig. 2),  $B_1C_1$  und  $B_1C_2$  (Fig. 3) bzw. ihren Mittelwert addieren und erhält so den Endwert:  $3 + \frac{1,8 + 2,2 + 3,4}{3} = 5,46$  cm.

Es sollen nun die verschiedenen Arten von Vorgängen diskutiert werden, die zu einer Kontraktion des Wasserstoffs Anlaß geben können.

Es besteht zunächst die Möglichkeit, daß unter der Einwirkung der Entladung atomarer Wasserstoff entsteht, der verbraucht wird, indem er einerseits mit der Glaswand Reaktionen eingeht (Clean up) oder andererseits von Sauerstoff oder Stickstoff, die sich noch als Verunreinigungen in ihm fanden, gebunden wird. Verunreinigung in diesem der Kontraktion entsprechendem Maße scheidet aus. Auch müßte infolge Verbrauchs der Beimengungen dann eine mit jedem Versuch größere „Ermüdung“ des Effektes eintreten, wovon nach den Versuchen, die sich zusammen über viele Stunden erstrecken, keinerlei Anzeichen zu bemerken waren. Die Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit der Glaswand könnte zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, von Wasser und von Schwefelwasserstoff führen. Mit Ausnahme von Methan (F.-P. — 185°) liefern diese Reaktionen Verbindungen, die bei der Temperatur der flüssigen Luft fest sind und auch keinen meßbaren Dampfdruck mehr haben. Wenn also nur ein einfacher Verbrauch von Wasserstoff die Kontraktion verursachen würde, müßte nach Ausschalten der Hochspannung die Druckkurve des Wasserstoffs einen der Argonkurve analogen Verlauf nehmen. Der Verlauf ist in der graphischen Darstellung (Fig. 2) bei  $D$  punktiert eingezeichnet. Statt dessen tritt ein Wendepunkt auf. Das erneute starke Ansteigen des Druckes deutet mit aller Bestimmtheit auf eine Rekombination.

Die zweite Art der Deutung der bei der Entladung erfolgten Kontraktion wäre die Hyzonbildung nach dem Vorgang von DUANE und WENDT.<sup>1)</sup> Diesem „Hyzon“ käme allerdings nicht die ihm von den genannten Forschern zugeschriebene längere Lebens-

<sup>1)</sup> DUANE u. WENDT, J. Am. Chem. Soc. 44 (1922), 515.

dauer zu. Es erfolgt vielmehr sofort nach der Entladung die Rückbildung molekularen Wasserstoffs. Da sich vom Standpunkte des Atombaues gewichtige Argumente gegen die Existenz eines neutralen triatomaren Wasserstoffs aufstellen lassen, wird man versuchen, den Effekt auf eine einfachere Art zwanglos zu erklären. Die einfachste Annahme aber ist die, daß bei der Entladung H-Atome gebildet und von der Glaswand absorbiert werden.

LANGMUIR<sup>1)</sup> hat als erster einen solchen Effekt bei Wasserstoff festgestellt und angenommen, daß diese Absorption in monomolekularer Bedeckung erfolgt. Versuche von K. F. BONHOEFFER<sup>2)</sup> und M. C. JOHNSON<sup>3)</sup> mit elektrodenloser Entladung bei 20° bestätigen diese Absorption. JOHNSON fand allerdings unter den gänzlich andersgearteten Bedingungen der elektrodenlosen Entladung schon bei 20° C eine Absorption in monomolekularer Schicht, die aber „nicht dichtest gepackt ist“. Er vermied das Arbeiten bei -185°, weil er den Wasserstoff, den LANGMUIR als einatomig feststellte, isolieren und nicht in den Bereich des Hyzons gelangen wollte, das bei der Temperatur der flüssigen Luft nach WENDT und LANDAUER kondensiert wird.

Zunächst läßt sich in Hinblick auf unsere Versuche sagen, daß von der Bildung eines haltbaren Kondensats keine Rede sein kann, weil die Richtung der Rekombinationskurve eindeutig wieder dem Anfangsdruck entgegenstrebt. Wenn sie ihn vielleicht nicht ganz wieder erreicht, so liegt das an einem geringen Verbrauch in der Glaswand. Unsere Rekombinationskurve ähnelt einer umgekehrten Absorptionsisotherme. Die Vereinigung der Wasserstoffatome erfolgt langsam auf der Glaswand, und man hat sich vorzustellen, daß die rekombinierten Wasserstoffmoleküle nicht mehr von der Glaswand festgehalten werden, sondern unmittelbar nach der Wiedervereinigung dem Gasraum zurückgegeben werden, wodurch dann der Druckanstieg bei *D* in Fig. 2 erklärt ist. Die Rekombinationskurve gibt so nicht die wahre Geschwindigkeit der Wiedervereinigung an, sondern diejenige der durch Absorption gehemmten Rückbildung. Wenn sich noch beweisen läßt, daß die vorher beobachtete Kontraktion der Größenordnung einer monomolekularen Bedeckung entspricht, so dürfte die Bildung eines triatomaren Wasserstoffs unter den

<sup>1)</sup> LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. **34** (1912), 1310; **36** (1914), 1708.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER. Nach persönlicher Mitteilung, noch unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> M. C. JOHNSON, Proc. Roy. Soc. London A. **123**, 603.



Bedingungen unserer stillen Entladung nicht in Frage kommen. Um zu erfahren, ob die Bedeckung monomolekular (eigentlich exakter monoatomar) ist, rechnen wir unter der Annahme dichtester Packung der Atome auf der Glaswand aus, um welchen Betrag in unserer Apparatur durch diesen Vorgang der Druck abnehmen würde.

#### Berechnung der Druckabnahme infolge Absorption und dichtester Packung

Da das Volumen des Entladungsraumes und das des Raumes bis zum Manometer, die Temperatur in beiden Räumen und der Druck zu Beginn der Absorption bekannt sind, läßt sich die Anzahl Moleküle in beiden Räumen berechnen. Durch die Absorption wird die Zahl der Moleküle vermindert. Diese Größe läßt sich bei bekannter absorbierender Oberfläche und unter der Annahme, daß bei vollständiger Bedeckung  $10^{16}$  Atome pro  $\text{cm}^2$  absorbiert werden, berechnen. Für gleiche Temperatur gilt infolge gleichbleibender Verteilung der Moleküle auf die beiden Räume die Proportion  $\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2}$  woraus sich  $P_2$  berechnen läßt.

Die Durchführung der zahlenmäßigen Rechnung ergibt sich auf Grund unserer Daten wie folgt:

Es bedeutet:

$V_1 = 0,030$  Liter = Vol. des Entladungsraumes.

$V_2 = 0,059$  Liter = Vol. des übrigen Raumes bis zum Quecksilbermeniskus des Differentialmanometers.

$T_1 = 90,2$  = Temperatur im Entladungsraum  $V_1$ .

$T_2 = 295^\circ$  abs. = Temperatur im Raum  $V_2$ .

$P_1 = 4,2$  cm Hg = Druck zu Beginn der Entladung.

$P_2$  = Druck zu Ende der Entladung.

$O$  = Glasoberfläche des Entladungsraumes =  $567 \text{ cm}^2$ .

$n_1$  = Mole Wasserstoff in  $V_1$ .

$n_2$  = Mole Wasserstoff in  $V_2$  (vor der Absorption).

$N_1$  = Gesamtmole vor der Entladung.

$N_2$  = Gesamtmole nach der Entladung bzw. Absorption.

$Z$  = Anzahl der absorbierten Atome.

$Z'$  = Anzahl der entsprechenden Moleküle.

$n_e$  = Mole absorbierten Wasserstoffs.

## Die zahlenmäßige Ausrechnung

1. Berechnung von  $n_1$ :

$$n_1 = \frac{P_1 \cdot V_1}{R T_1} = \frac{0,05525^1) \cdot 0,030}{0,082 \cdot 90,2} = \underline{0,0002241 \text{ Mole H}_2}.$$

2. Berechnung von  $n_2$ :

$$n_2 = \frac{0,05525 \cdot 0,059}{0,082 \cdot 295} = \underline{0,000135 \text{ Mole H}_2}.$$

$$N_1 = n_1 + n_2 = 0,0002241 + 0,0001350 = \underline{0,0003591}.$$

3. Bestimmung von  $Z$  und  $n_a$ :

$$Z = 0 \cdot 10^{16} = 567 \cdot 10^{16}.$$

das entspricht:

$$Z' = \frac{567 \cdot 10^{16}}{2} = 283,5 \cdot 10^{16} \text{ Molekülen.}$$

Wenn  $N$  die AVOGADRO'sche Konstante ist, besteht die Proportion:

$$\frac{Z'}{N} = \frac{283,5 \cdot 10^{16}}{6,06 \cdot 10^{23}} = \frac{n_a \text{ Mole}}{1 \text{ Mol}}$$

$$n_a = \frac{283,5 \cdot 10^{16}}{6,06 \cdot 10^{23}} = \underline{4,69 \cdot 10^{-6} \text{ Mole.}}$$

4. Berechnung von  $N_2$ .

$$N_2 = N_1 - n_a = 0,0003591 - 0,00000469 = \underline{3,544 \cdot 10^{-4} \text{ Mole.}}$$

5. Berechnung von  $P_2$ :

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot N_2}{N_1} = \frac{0,05525 \cdot 0,00035441}{0,0003591} = \underline{0,05453 \text{ Atm.}}$$

$$\underline{P_2 = 41,45 \text{ mm Hg.}}$$

Die Druckabnahme ist also  $\underline{42,00 - 41,45 = 0,55 \text{ mm Hg.}}$

Unter der Annahme monomolekularer Bedeckung würde die Druckabnahme 0,55 mm betragen. Die experimentell beobachtete Kontraktion beläuft sich auf mindestens 1,82 cm des Differentialmanometers, was bei einer Empfindlichkeit von 0,0175 mm/mm-Verschiebung

$$\underline{0,0175 \cdot 18,2 = 0,312 \text{ mm}}$$

entspricht. Das ist ungefähr  $\frac{3}{5}$  des Betrages für dichteste Packung. Daß diese vollständig erreicht wird, ist wegen des mit

<sup>1)</sup> 0,05525 ist der in Atmosphären umgerechnete Anfangsdruck von 4,2 cm.



wachsender Annäherung steigenden Wertes der Rekombinationsgeschwindigkeit unwahrscheinlich. Da nun die beobachtete Kontraktion noch hinter dem Effekt zurückbleibt, welcher für maximale Bedeckung der Wand mit atomarem Wasserstoff zu erwarten ist, scheint uns kein Anlaß zu bestehen, die Bildung eines triatomaren Wasserstoffs anzunehmen. Der Beweis für die Entstehung des Hyzons wäre erst dann erbracht, wenn die Kontraktion ein Mehrfaches desjenigen Betrages ausmachen würde, der einer Adsorption des als Reaktionsprodukt viel wahrscheinlicheren atomaren Wasserstoffs entspricht.

#### Zusammenfassung

1. Mit Hilfe dilatometrischer Messungen wurde festgestellt, daß Wasserstoff unter dem Einfluß der Entladung im Siemensrohr eine reversible Kontraktion erfährt.

2. Die Größenordnung der Kontraktion paßt auf eine in monomolekularer Schicht absorbierte Menge von H-Atomen.

3. Die „Sättigungsschicht“ entspricht etwa  $\frac{6}{10}$  der maximalen Packungsdichte, wenn man als maximalen Absorptionskoeffizienten den Wert  $10^{16}$  H-Atome/cm<sup>2</sup> annimmt.

4. Die von WENDT und LANDAUER beobachteten großen Kontraktionen in Höhe von 27% lassen sich unter den von uns gewählten Bedingungen nicht reproduzieren und dürften sich als Clean-up deuten lassen. Das Auftreten einer Rekombinationskurve und die Tatsache, daß die Kontraktion nicht größer ist, als der absorptiven Sättigung der Glaswand mit H-Atomen entspricht, scheint uns ein Beweis gegen die Bildung eines „Hyzons“.

**Frankfurt a. M.,** *Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.*

## Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen

Von A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR<sup>1)</sup>

In neueren Mitteilungen<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, daß die Beziehung zwischen der Absorption der einfallenden Strahlung oder der Intensität und der Geschwindigkeit verschiedener photochemischer Reaktionen zwischen  $\frac{1}{3}$  und 2 wechse'n kann. Wir haben jetzt ähnliche Versuche bei weiteren photochemischen Reaktionen durchgeführt, wobei es uns gelungen ist, die Beziehung zwischen Absorption (oder Intensität) und Geschwindigkeit zu verändern durch Wechsel der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion und der Intensität und Art der einfallenden Strahlung.

Die Versuchsanordnung war die bereits früher beschriebene.

### 1. Kaliumoxalat und Jod

Der Einfluß eines Wechsels der Absorption oder der Intensität des Lichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kaliumoxalat und Jod ist bereits von uns untersucht worden.<sup>3)</sup> Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen den genannten Stoffen direkt proportional der Absorption oder der Intensität der einfallenden Strahlung von 5650 Å oder 7304 Å ist.

Wir haben nunmehr die Beziehung der absorbierten Lichtmenge zur Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wellenlänge 8500 Å untersucht, die vom Reaktionssystem nur unbedeutend absorbiert wird.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse mitgeteilt.

Temperatur: 20° C. N-Kaliumoxalat und N/550-Jod (in Wasser), je 10 cm<sup>3</sup>

Wellenlänge	Durchmesser der Öffnung	$k_{1/2}$ semimolekular	$k_{1/2}$ (im Dunkeln: 0,00353) nach Abzug d. Dunkelrk.
$\lambda = 8500 \text{ Å}$	2 cm	0,00632	0,00279 I
	0,8 „	0,00402	0,00049 II
	0,4 „	0,00366	0,00013 III

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

<sup>2)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, Journ. Ind. chem. Soc. 6 (1929), 473, 523.

<sup>3)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, l. c.



Bei der Messung der absorbierten Energie benutzten wir ein Radiummikrometer nach Boys. Die folgenden Zahlen zeigen, daß die Absorption der Strahlung ungefähr proportional der Intensität der auffallenden Strahlung ist.

Durchmesser der Öffnung in cm	Stoff	Ablenkung in cm	Unterschied der Ablenkungen in cm
2	(I) Dest. Wasser	25,15	3,2
	(II) Reaktionsgemisch	21,95	
0,8	(I) Dest. Wasser	18,2	0,5
	(II) Reaktionsgemisch	17,7	
0,4	(I) Dest. Wasser	12,25	0,15
	(II) Reaktionsgemisch	12,1	

Verhältnis d. Intensitäten      Verhältnis d. Absorptionen

$$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$$

$$\frac{3,2}{0,5} = 6,4$$

$$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$$

$$\frac{0,5}{0,15} = 3,3$$

$$\frac{3,14}{0,1256} = 25$$

$$\frac{3,2}{0,15} = 21,3$$

Verhältnis der Geschwindigkeiten	Für direkte Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Für Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
$\frac{I}{II} = \frac{0,00279}{0,00049} = 5,7$	6,4	$\sqrt{6,4} = 2,53$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00049}{0,00013} = 3,8$	3,3	$\sqrt{3,3} = 1,81$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00279}{0,00013} = 21,5$	21,3	$\sqrt{21,3} = 4,61$

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen Kaliumoxalat und wäßriger Jodlösung bei Bestrahlung mit der Wellenlänge 8500 Å fast direkt proportional ist der absorbierten Energiemenge.

## 2. Ferrosulfat und Jod

MUKERJI und DHAR<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion im weißen Licht einer 1000-Watt-Lampe direkt proportional ist der Intensität der einfallenden Strahlung. Sie verwendeten bei ihren Versuchen keine Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> B. K. MUKERJI u. N. R. DHAR, Journ. phys. Chem. 32 (1923), 1308.

Wir haben diese Reaktion nochmals unter Zusatz verschiedener Mengen Schwefelsäure untersucht, um die thermische Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern, wobei verschiedene Arten und verschiedene Intensitäten von Licht zur Anwendung kamen.

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

8 cm<sup>3</sup> n/10-Ferrosulfat. — 2 cm<sup>3</sup> n/2,01-Schwefelsäure. —  
10 cm<sup>3</sup> n/100-Jod in n/33,4 KJ

Temperatur 30 °

Durchmesser der Öffnung in cm	$k_{1/2}$ semimolekular	$k_1$ nach Abzug d. Dunkelreaktion
A. Sonnenlicht		
		$k_{1/2}(\text{dunkel})=0,000440$
2	0,00439	0,00395 I
0,8	0,00307	0,00263 II
0,4	0,00264	0,00220 III
B. 1000-Watt-Lampe		
2	0,00154	0,00110 I
0,8	0,00100	0,00056 II
0,4	0,000824	0,000384 III
Zusatz von 2 cm <sup>3</sup> 5,6 n-Schwefelsäure		
C. 1000-Watt-Lampe		
		$k_{1/2}(\text{dunkel})=0,00066$
2	0,00226	0,00160 I
0,8	0,00137	0,00071 II
0,4	0,00104	0,00038 III
D. $\lambda = 5650 \text{ \AA}$		
2	0,00154	0,00088 I
0,8	0,00088	0,00022 II
0,4	0,000741	0,000081 III
E. $\lambda = 7304 \text{ \AA}$		
2	0,00132	0,00066 I
0,8	0,000778	0,000118 II
0,4	0,000693	0,000033 III
F. $\lambda = 7304 \text{ \AA}$ . Ohne Schwefelsäure		
		$k_{1/2}(\text{dunkel})=0,00342$
2	0,00486	0,00144 I
0,8	0,00361	0,00019 II

Verhältnis d. Intensitäten	Verhältnis der Absorption
$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\frac{2,8}{0,45} = 6,22$
$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\frac{0,45}{0,1} = 4,5$
$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\frac{2,8}{0,1} = 28$



Verhältnis der Geschwindigkeiten	Für direkte Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Für Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
A.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00395}{0,00263} = 1,5$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00263}{0,00220} = 1,19$	4,5	$\sqrt{4,5} = 2,12$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00395}{0,00220} = 1,8$	28	$\sqrt{28} = 5,3$
B.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00110}{0,00056} = 1,96$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00056}{0,000384} = 1,43$	4,5	$\sqrt{4,5} = 2,12$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00110}{0,000384} = 3,86$	28	$\sqrt{28} = 5,3$
C.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0016}{0,00071} = 2,25$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00071}{0,00038} = 1,87$	4,5	$\sqrt{4,5} = 2,12$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0016}{0,00038} = 4,21$	28	$\sqrt{28} = 5,3$
D.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00088}{0,00022} = 4$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00022}{0,000081} = 2,71$	4,5	$\sqrt{4,5} = 2,12$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00088}{0,000081} = 11,1$	28	$\sqrt{28} = 5,3$
E.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00066}{0,000118} = 5,6$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,000118}{0,000033} = 3,58$	4,5	$\sqrt{4,5} = 2,12$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00066}{0,000033} = 20$	28	$\sqrt{28} = 5,3$
F.		
$\frac{I}{III} = \frac{0,00144}{0,00019} = 7,6$	6,22	$\sqrt{6,22} = 2,5$

Man sieht aus diesen Ergebnissen, daß die Beziehung zwischen der absorbierten Strahlung und der Reaktionsgeschwindigkeit von  $1/4$  bis  $3/2$  wechselt.

## 3. Zitronensäure und Chromsäure

Wir haben gefunden<sup>1)</sup>, daß die Reaktion zwischen Zitronensäure und Chromsäure angenähert proportional der Quadratwurzel der absorbierten oder der einfallenden Strahlung einer 1000-Watt-Lampe ist.

Es wurde nun der Einfluß einer Veränderung der einfallenden Strahlung unter Benutzung von Lichtfiltern untersucht. Die Ergebnisse sind folgende:

Temperatur: 24° C.

6,75 N-Zitronensäure und N/44,4-Chromsäure je 10 cm<sup>3</sup>

Durchmesser der Öffnung in cm	$k_1$ monomolekular	$k_1$ nach Abzug der Dunkelreaktion
----------------------------------	------------------------	--

## A. 1000 Watt-Lampe

 $k_1$  (dunkel) = 0,000359

2	0,000781	0,000422 I
0,8	0,000533	0,000174 II
0,4	0,000453	0,000094 III

B.  $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ 

2	0,000558	0,000199 I
0,8	0,000408	0,000049 II
0,4	0,000375	0,000016 III

Verhältnis d. Intensitäten	Verhältnis der Absorption
----------------------------	---------------------------

$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\frac{2,4}{0,4} = 6$
$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\frac{0,4}{0,1} = 4$
$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\frac{2,4}{0,1} = 24$

Verhältnis der Geschwindigkeiten	Für direkte Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Für Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
A.		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,000422}{0,000174} = 2,43$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,000174}{0,000094} = 1,9$	4	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,000422}{0,000094} = 4,5$	24	$\sqrt{24} = 4,9$
B.		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,000199}{0,000049} = 4,06$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,000049}{0,000016} = 3,06$	4	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,000199}{0,000016} = 12,4$	24	$\sqrt{24} = 4,9$

<sup>1)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, Journ. Ind. chem. Soc. 6 (1929), 197.



### Besprechung

Die mitgeteilten Ergebnisse lassen mit Sicherheit erkennen, daß der Exponent in der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und absorbiert oder einfallender Strahlung wechseln kann von einem echten Bruch bis zu 2, und daß er abhängig ist von dem Verhältnis der Licht- und der Dunkelreaktionen.

WINTHER<sup>1)</sup> hat einige Reaktionen besprochen, bei denen die Quantenausbeute mit Anwachsen der absorbierten Energie abnimmt. MUKERJI und DHAR<sup>2)</sup> zeigten, daß die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit von Kaliumoxalat und Jod und der Intensität oder der Absorption der einfallenden Strahlung  $1/2$  beträgt. Auf den vorausgehenden Seiten haben wir zeigen können, daß für dieselbe Reaktion direkte Proportionalität gilt, wenn sie mit einer Strahlung von 8500 Å durchgeführt wird, die vom Reaktionssystem nicht stark absorbiert wird. Wir haben auch Kaliumjodid vermieden, das als negativer Katalysator wirkt, und haben eine wäßrige Jodlösung benutzt. Hierdurch wurde die Dunkelreaktion beschleunigt und die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht ist nicht sehr groß.

Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Jod ist unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden. Wenn die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion gering ist und das Reaktionsgemisch dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so nähert sich der Exponent der Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Lichtabsorption oder Intensität dem Wert  $1/5$ . Diese Zahl nimmt zu in dem Maße wie die Beschleunigung der Lichtreaktion gegenüber der entsprechenden thermischen Reaktion abnimmt. Sie wächst so sehr, daß sie angenähert  $3/2$  wird in dem Gebiet  $\lambda = 7304$  Å, welches vom Reaktionssystem nicht mehr absorbiert wird, und wenn man Schwefelsäure vermeidet, um die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion zu vermehren. Das Gesamtergebnis ist, daß die durch Licht bedingte Beschleunigung nicht sehr ausgesprochen ist im Verhältnis mit der Dunkelreaktion und daß die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Lichtabsorption angenähert auf  $3/2$  anwächst.

Auch bei der Reaktion zwischen Zitronensäure und Chromsäure ließ sich eine Änderung von dem Quadratwurzelgesetz zu fast direkter Proportionalität erzielen durch Änderung der Lichtart. Die Reaktion zeigte die Quadratwurzelbeziehung, wenn als Lichtquelle eine 1000-Watt-Lampe benutzt wurde, aber direkte Proportionalität, wenn

<sup>1)</sup> E. WINTHER, Faraday Soc. Discuss. Okt. 1925.

<sup>2)</sup> B. K. MUKERJI u. N. R. DHAR, Journ. phys. Chem. **32** (1928), 1308.

die Reaktion im Gebiet  $\lambda = 5650 \text{ \AA}$  ausgeführt wurde. Im letzten Fall ist die durch Licht hervorgerufene Beschleunigung im Vergleich mit der thermischen Reaktion nicht sehr ausgesprochen.

#### Zusammenfassung

1. Der Exponent in der Beziehung zwischen Lichtabsorption oder Intensität der einfallenden Strahlung und der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumoxalat und Jod kann wechseln von  $1/2$  bis ungefähr 1.

2. Der Exponent der Beziehung zwischen den angegebenen Größen bei der Reaktion zwischen Ferrosulfat und Jod kann zwischen  $1/5$  und  $3/2$  wechseln.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Zitronensäure und Chromsäure ist proportional der Quadratwurzel der absorbierten Lichtmenge bei Anwendung einer 1000-Watt-Lampe. Sie wird aber fast direkt proportional der absorbierten oder einfallenden Lichtmenge bei  $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ .

4. Die beiden maßgebenden Faktoren für die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der absorbierten Lichtmenge sind a) die von der einfallenden Strahlung durch das reagierende System absorbierte Strahlung und b) die Beschleunigung der Reaktion durch das Licht.

*Allahabad (Indien), University of Allahabad, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1930.



## Die Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten

Von H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER

Mit einer Figur im Text

Bekanntlich<sup>1)</sup> verläuft die Diffusion durch eine Membran bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen nach dem Abklingungsgesetz  $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$ , worin  $\lambda$  einen für jeden diffundierenden Stoff typischen Koeffizienten darstellt, den wir Dialysenkoeffizient genannt haben.

Wir haben vor einiger Zeit über Zusammenhänge zwischen dem Dialysenkoeffizienten homologer Elektrolyte und der Stellung deren variierender Komponente im periodischen System sowie der Größe des elektrischen Feldes an der Oberfläche der variierenden Ionen berichtet<sup>2)</sup> und haben ferner gezeigt, daß die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit der Molekulargröße eines Stoffes leicht aus der Art des Dialysenverlaufs zu erkennen ist<sup>3)</sup>, da der zeitliche Verlauf der Dialyse eines einheitlichen Stoffes durch eine geradlinige  $\log c_t/t$ -Kurve wiedergegeben wird, und infolgedessen die nach verschiedenen Zeitabschnitten ermittelten Dialysenkoeffizienten konstant sind, während beim Vorhandensein uneinheitlicher Moleküle eines Stoffes die Dialysenkoeffizienten in bezug auf diesen Stoff mit der Dauer der Dialyse kleiner werden und die den Verlauf der Dialyse darstellende  $\log c_t/t$ -Kurve zu einer mehr oder weniger nach oben gekrümmten Kurve wird, da natürlicherweise die größeren Moleküle bzw. Molekülaggregate nicht so schnell zu diffundieren vermögen wie die kleineren.

Dies konnten wir durch das Beispiel der einheitlichen Orthophosphorsäure und der uneinheitlichen durch Lösen von Phosphor-pentoxyd in eisgekühltem Wasser hergestellten Metaphosphorsäure belegen, die bei der Diffusion durch eine Pergamentmembran bei 18° C

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 145; 184 (1929), 99.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 97

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER (mit W. BRINTZINGER), Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 239.

folgende nach 1, 2 und 3 Stunden gefundene Dialysenkoeffizienten ergaben:

$$m/100\text{-H}_3\text{PO}_4: \lambda_1 = 0,053, \quad \lambda_2 = 0,054, \quad \lambda_3 = 0,053.$$

$$m/100\text{-(HPO}_3)_n: \lambda_1 = 0,038, \quad \lambda_2 = 0,027, \quad \lambda_3 = 0,016.$$

Auf diese Weise haben wir auch nachweisen können, daß die bei der Verseifung von Kieselsäuretetramethylester entstehende molekulardisperse Kieselsäure im Verlauf ihrer Alterung z. T. einheitliche Kieselsäuren, meist aber Mischungen mehrerer Säuren bildet, deren mittleres Molekulargewicht nach der kryostatischen Methode bestimmt wurde. Beide Methoden ergänzen sich auf das beste, da aus der Gefrierpunktserniedrigung sich nur ein mittleres Molekulargewicht ergibt, während die Dialysenmethode die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit der Moleküle anzeigt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir festgestellt, daß mit zunehmendem Molekulargewicht der Dialysenkoeffizient nicht oder nur wenig dissoziierter Verbindungen kleiner wird, daß also verhältnismäßig einfache Beziehungen zwischen der Größe des Dialysenkoeffizienten und der Molekulargröße solcher Stoffe bestehen müssen. Aus dieser Erkenntnis heraus lag es also nahe, zu untersuchen, ob der Dialysenkoeffizient, der ja experimentell äußerst einfach und in ganz kurzer Zeit mit großer Genauigkeit zu bestimmen ist, nicht etwa auch zur Feststellung des Molekulargewichts nicht oder nur wenig dissoziierter Verbindungen herangezogen werden könnte, so wie dies mit befriedigendem Erfolg mit dem Diffusionskoeffizienten nach den Gleichungen  $D\sqrt{M} = K$  bzw.  $D_1\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$  von einer Reihe von Forschern, insbesondere R. O. HERZOG<sup>1)</sup>, L. W. OEHL<sup>2)</sup> und G. JANDER<sup>3)</sup> ausgeführt worden ist. Eine derartige Methode der Molekulargewichtsbestimmung würde gegenüber der Ermittlung des Molekulargewichts aus dem Diffusionskoeffizienten eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung bedeuten, da die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Gegensatz zu der des Dialysenkoeffizienten mit nicht unbeträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist; denn abgesehen von der sehr langen, meist 10—20 Tage währenden Versuchsdauer und der nicht in jedem Laboratorium erfüllbaren, für die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten aber not-

<sup>1)</sup> R. O. HERZOG, Biochem. Ztschr. 11 (1908), 172.

<sup>2)</sup> L. W. OEHL, Z. phys. Chem. 70 (1910), 378.

<sup>3)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 68; 144 (1925), 225; 147 (1925), 5; 158 (1926), 331; 162 (1927), 141; 177 (1929), 345; 180 (1929), 129; Z. angew. Chem. 41 (1928), 201.



wendigen Forderung des Arbeitens in einem völlig erschütterungsfreien und thermokontanten Raume, ist die Richtigkeit des ermittelten Diffusionskoeffizienten noch durch beim Beschießen und Entleeren des Diffusionszylinders evtl. eintretende, wenn auch geringe Strömungen und Erschütterungen gefährdet.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Dialysenmethode würde ferner von hervorragendem Wert sein für die Untersuchung des Aggregationsgrades solcher Stoffe, die einer zeitlichen Veränderung, also einer Alterung oder Aufspaltung unterworfen sind; denn da die Bestimmung des Dialysenkoeffizienten nur 1 Stunde oder weniger erfordert, im Gegensatz zu der — wie schon oben erwähnt — etwa 2 Wochen in Anspruch nehmenden Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, und da die zeitliche Veränderung derartiger Stoffe meist schon in Stunden oder Tagen deutlich bemerkbar erfolgt, ist die Bestimmung des jeweiligen Molekulargewichts mit der Diffusionsmethode ausgeschlossen, mit der Dialysenmethode jedoch wohl möglich.

Wie wir schon in früheren Arbeiten<sup>1)</sup> angedeutet und vor einiger Zeit in einer vorläufigen Mitteilung<sup>2)</sup> veröffentlicht haben, haben wir gefunden<sup>3)</sup>, daß zwischen den Dialysenkoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten einfache Beziehungen bestehen und daß insbesondere bei Benutzung leicht durchlässiger Membranen die Dialysenkoeffizienten den Diffusionskoeffizienten direkt proportional sind, daß dann also auch aus den Dialysenkoeffizienten nicht oder wenig dissoziierter Verbindungen deren Molekulargewicht bestimmt werden kann nach  $\lambda \sqrt{M} = K$  bzw.  $\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$ .

Eine solche Proportionalität zwischen Dialysenkoeffizienten und Diffusionskoeffizienten scheint für stärkere und engporige, also weniger gut durchlässige Membranen nicht zu bestehen, welche anscheinend eine verschieden starke Bremswirkung auf die Diffusion

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 428; **184** (1929), 98.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, Die Naturw. **18** (1930), 354.

<sup>3)</sup> Es ist nicht uninteressant, aus der Literatur zu ersehen, daß schon früher versucht worden ist, aus der Dialysierbarkeit organischer Farbstoffe Rückschlüsse auf die ungefähre Größenordnung deren Moleküle zu ziehen (Vgl. hierüber u. a. W. BILTZ mit F. PFENNING, Gedenkboek — VAN BEMMELEN, 1910, die auch eine gute Literaturübersicht bringen.) Diese Versuche konnten aber nur eine Einteilung in „rasch dialysierende“, „mäßig rasch dialysierende“ und „nicht dialysierende Farbstoffe“ bringen.

verschiedenartiger Moleküle auszuüben vermögen; die so gefundenen Dialysenkoeffizienten unterscheiden sich schon der Größenordnung nach weitgehend von den Diffusionskoeffizienten. Dagegen haben wir, als wir unter Verwendung der viel leichter durchlässigen Cellophanmembranen Qualität 600 (Stärke  $40\ \mu$ ), Qualität 400 (Stärke  $30\ \mu$ ) und Qualität 300 (Stärke  $20\ \mu$ ) der Firma Kalle & Co. in Wiesbaden-Biebrich, — der wir für die freundliche Überlassung des erforderlichen Cellophanmaterials zu herzlichstem Dank verpflichtet sind —, den Dialysenkoeffizienten zahlreicher organischer Verbindungen, wie ein- und mehrwertiger Alkohole, Mono-, Di- und Trisaccharide, Aminosäuren usw. bestimmten und daraus  $K = \lambda \sqrt{M}$  berechneten, gut übereinstimmende Werte für  $K$  gefunden; auch stimmen die erhaltenen Dialysenkoeffizienten größenordnungsmäßig mit den Diffusionskoeffizienten überein.

Die Ergebnisse unserer mit den verschiedenen Membranen durchgeführten Messungen sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt. Die spezifische Oberfläche war in allen Fällen  $F = 1$ , die Versuchstemperatur  $18^\circ\text{C}$ , die jeweiligen Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  wurden interferometrisch festgestellt, die Messungen wurden mit 0,01-molaren Lösungen durchgeführt. Die Menge des Außenwassers war 18 Liter.

Tabelle 1

Messungen mit „Pergamentpapier zur Dialyse C 155:100“ der Firma Schleicher & Schüll, Düren, als Membran

	Mol.-Gew.	$\lambda$	$K$
Äthylalkohol . . . . .	46,048	0,198	1,34
Glykol . . . . .	62,048	0,170	1,34
Glyzerin . . . . .	92,064	0,114	1,09
Arabinose . . . . .	150,08	0,073	0,89
Rhamnose . . . . .	164,096	0,070	0,89
Glucose . . . . .	180,096	0,061	0,82
Galaktose . . . . .	180,096	0,065	0,87
Fructose . . . . .	180,096	0,065	0,87
Mannit . . . . .	182,112	0,061	0,82
Rohrzucker . . . . .	342,176	0,037	0,65
Milchzucker . . . . .	342,176	0,034	0,65

Tabelle 2

Messungen mit Cellophan Qual. 600 als Membran

Äthylalkohol . . . . .	46,048	0,361	2,45
Propylalkohol . . . . .	60,064	0,341	2,64
Glykol . . . . .	62,048	0,349	2,75
Butylalkohol . . . . .	74,08	0,311	2,68
Amylalkohol . . . . .	88,096	0,301	2,83



Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Mol.-Gew.	$\lambda$	K
Glyzerin . . . . .	92,064	0,308	2,95
Erythrit . . . . .	122,08	0,261	2,88
Arabinose . . . . .	150,08	0,231	2,83
Glucose . . . . .	180,096	0,214	2,87
Galaktose . . . . .	180,096	0,214	2,87
Mannit . . . . .	182,112	0,207	2,79
Rohrzucker . . . . .	342,176	0,144	2,66

Tabelle 3

Messungen mit Cellophan Qual. 400 als Membran

Äthylalkohol . . . . .	46,048	0,485	3,29
Propylalkohol . . . . .	60,064	0,395	3,06
Glykol . . . . .	62,048	0,405	3,19
Butylalkohol . . . . .	74,08	0,359	3,09
Amylalkohol . . . . .	88,096	0,325	3,05
Glyzerin . . . . .	92,064	0,355	3,40
Erythrit . . . . .	122,08	0,283	3,13
Arabinose . . . . .	150,08	0,275	3,37
Rhamnose . . . . .	164,096	0,225	2,88
Glucose . . . . .	180,096	0,224	3,01
Galaktose . . . . .	180,096	0,215	2,89
Mannit . . . . .	182,112	0,214	2,89
Rohrzucker . . . . .	342,176	0,153	2,83

Tabelle 4

Messungen mit Cellophan Qual. 300 als Membran

Äthylalkohol . . . . .	46,048	0,633	4,30
Propylalkohol . . . . .	60,064	0,573	4,44
Glykol . . . . .	62,048	0,531	4,18
Butylalkohol . . . . .	74,08	0,469	4,04
Amylalkohol . . . . .	88,096	0,442	4,15
Sarkosin . . . . .	89,056	0,460	4,34
Glyzerin . . . . .	92,064	0,441	4,23
Benzylalkohol . . . . .	118,064	0,415	4,31
Erythrit . . . . .	122,08	0,378	4,18
Asparagin . . . . .	132,08	0,369	4,24
Arabinose . . . . .	150,08	0,331	4,06
Rhamnose . . . . .	164,096	0,318	4,07
Glucose . . . . .	180,096	0,306	4,11
Galaktose . . . . .	180,096	0,307	4,12
Mannit . . . . .	182,112	0,303	4,09
Rohrzucker . . . . .	342,176	0,218	4,03
Milchzucker . . . . .	342,176	0,217	4,01
Raffinose . . . . .	504,26	0,190	4,26

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die durch Messung mit Pergamentpapier als Membran gefundenen K-Werte sehr stark voneinander abweichen, insbesondere bei sehr verschiedenartigen Stoffen bzw. bei Stoffen mit sehr verschieden großen Molekulargewichten. Vergleicht man dagegen ähnliche Stoffe mit nicht sehr differierenden Molekulargewichten, so läßt sich eine immerhin bemerkenswerte Übereinstim-

mung der betreffenden  $K$ -Werte feststellen; die Klammern in Tabelle 1 sollen dies andeuten.

Durch die Anwendung von Cellophanmembranen, insbesondere der Qualität 300, werden, wie die Tabellen 2, 3 und besonders 4 zeigen, gut übereinstimmende  $K$ -Werte, auch für die ganz verschiedenartigen untersuchten Stoffe mit Molekulargewichten von 46—504 erzielt. Damit ist auch die Möglichkeit für die Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten gegeben, indem entweder aus dem durch die Dialyse mehrerer Stoffe bekannten Molekulargewichts zu bestimmenden Mittelwert für  $K$  und dem Dialysenkoeffizienten des zu untersuchenden Stoffes nach  $\lambda \sqrt{M} = K$  dessen Molekulargewicht ermittelt wird, oder aber indem dieses, was zu noch etwas genaueren Werten führen dürfte, durch Vergleich mit ähnlichen Stoffen ähnlichen Molekulargewichts nach  $\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$  berechnet wird.

Vergleicht man die in Tabelle 4 aufgeführten  $K$ -Werte, die vom Mittelwert 4,17 nur relativ wenig abweichen, mit den entsprechenden aus dem Diffusionskoeffizienten berechneten  $K$ -Werten, so fällt die geringe Streuung der ersteren gegenüber der größeren Streuung der letzteren auf.

Tabelle 5 enthält eine Zusammenstellung verschiedener aus dem Diffusionskoeffizienten errechneter  $K$ -Werte. Die Diffusionskoeffizienten sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH entnommen und, wo nötig, auf die Temperatur von 18° C umgerechnet. Es wurden die mit einer 0,1-molaren Lösung bestimmten Koeffizienten ausgewählt, sofern solche nicht angegeben sind, wurden diejenigen herangezogen, die aus der Lösung mit der nächstliegenden Konzentration erhalten wurden.

Tabelle 5  
K-Werte aus dem Diffusionskoeffizienten

	Mol.-Gew.	$D$	$K$
Äthylalkohol (0,05 m) . . . .	46,048	0,848	5,75
Amylalkohol (0,25 m) . . . .	88,096	0,88	8,26
Glyzerin (0,125 m) . . . .	92,064	0,417	4,00
Arabinose (0,10 m) . . . .	150,08	0,471	5,77
Mannit (0,014 m) . . . .	182,112	0,55	7,42
Rohrzucker (0,25 m) . . . .	342,176	0,328	6,07
Milchzucker (0,10 m) . . . .	342,176	0,324	5,99
Raffinose (0,10 m) . . . .	504,26	0,277	6,22
„ (0,10 m) . . . .	504,26	0,297	6,67

Wir haben mit der neuen Methode zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, über die in späteren Mitteilungen besonders berichtet werden wird.



Hier sollen nur noch zwei Versuche kurz Erwähnung finden, aus denen hervorgeht, daß die Dialysenmethode unter Umständen rasch Auskunft über den Zustand von Stoffen zu geben vermag, die infolge Mangels eines bestimmten Schmelzpunktes bzw. ihres amorphen und hochmolekularen Zustands wegen schwer auf Reinheit usw. zu untersuchen sind.

So wurde versucht, das Molekulargewicht von nach E. FISCHER und K. FREUDENBERG<sup>1)</sup>, aus 89%igem MERCK'schem Tannin gewonnenem, gereinigtem Tannin zu bestimmen. Die Inkonzanz der bei einer 3stündigen Dialysendauer erhaltenen Dialysenkoeffizienten zeigte aber, daß auch das so gereinigte Produkt aus mehreren Stoffen verschieden großer Diffusionsgeschwindigkeit bestand. Die gefundenen Molekulargewichte bewegten sich zwischen 270 ( $\lambda$   $\frac{1}{4}$  Stunde) und 1680 ( $\lambda$  3 Stunden). 2 Stunden lang dialysiertes, gereinigtes Tannin zeigte ein ziemlich einheitliches Molekulargewicht von 1790.

Ferner ergab synthetisch dargestellte, uns zur Bestimmung des Molekulargewichts übersandte Pentagalloylglucose an Stelle des berechneten Molekulargewichts von 940,26 auf Grund der Dialysenkoeffizienten ebenfalls uneinheitliche Molekulargewichte, die zwischen dem der Glucose und dem der Gallussäure lagen; es zeigte sich also sofort, daß die angebliche Pentagalloylglucose in ihre Komponenten gespalten vorgelegen hatte, daß die Molekulargewichte dieser Komponenten nur wenig voneinander verschieden waren und um etwa 180 liegen mußten. Eine daraufhin angestellte Untersuchung ergab die Richtigkeit dieses Befundes.

#### **Die Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten von der Konzentration der zu untersuchenden Lösung**

Die sehr gute Übereinstimmung der in Tabelle 4 aufgeführten Werte für  $K$  könnte evtl. darauf zurückgeführt werden, daß jeweils äquimolare Lösungen untersucht worden sind. Soll aber das noch unbekannte Molekulargewicht eines Stoffes bestimmt werden, so ist dies mit der neuen Methode nur dann möglich, wenn der Dialysenkoeffizient nicht oder nur wenig dissoziierter Stoffe von der Konzentration deren Lösung nicht oder nur in geringem Maße abhängig ist. Um dies zu prüfen, haben wir den Dialysenkoeffizienten verschieden konzentrierter Lösungen von Glucose, Galaktose und Glyzerin bestimmt. Es ergab sich dabei, daß die Dialysenkoeffizienten genügend verdünnter Lösungen dieser Stoffe sehr gute Übereinstimmung zeigen. Mit zunehmender Verdünnung scheint der Dialysenkoeffizient sehr

<sup>1)</sup> E. FISCHER u. K. FREUDENBERG, Ber. 45 (1912), 920.

langsam kleiner zu werden. Wir zogen hieraus die Folgerung, daß wir bei der Bestimmung des Molekulargewichts die zu untersuchende Lösung so verdünnt wie möglich herstellten, natürlich aber so, daß  $c_0$  und  $c_t$  noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Damit ist eine sichere Gewähr für einwandfreie Resultate gegeben. Will man ganz sicher gehen, so kann zum Überfluß nun der Dialysenkoeffizient mit einer auf Grund des so gefundenen Molekulargewichts den Vergleichslösungen äquimolaren, am besten m/100-Lösung nochmals bestimmt und aus diesem Dialysenkoeffizienten das Molekulargewicht endgültig berechnet werden. Auf diese Weise wurde u. a. das obenerwähnte Molekulargewicht des Tannins ermittelt.

Tabelle 5 gibt die Konzentrationsversuchsreihe wieder.

Tabelle 5

Konzentration der Lösung	m/200 $\lambda$	m/100 $\lambda$	m/50 $\lambda$	m/20 $\lambda$	m/10 $\lambda$
Glucose . . . . .	0,304	0,305	0,310	0,329	
Galaktose . . . . .	0,302	0,304	0,311	0,323	
Glyzerin . . . . .	0,437	0,439	0,441	0,466	0,493

Die Dialysenkoeffizienten der 0,001-molaren Lösungen wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, weil deren Streuung zu groß war, infolge der bei dieser hohen Verdünnung relativ geringen Genauigkeit der Bestimmung von  $c_0$  und insbesondere von  $c_t$ .

#### Der Einfluß anwesender Fremdstoffe auf die Genauigkeit der Dialysenkoeffizienten

Im folgenden wurde die Frage untersucht, ob die Genauigkeit der Bestimmung des Dialysenkoeffizienten eines Stoffes dadurch beeinflusst wird, daß außer diesem noch andere Stoffe in der zur Bestimmung benutzten Lösung vorhanden sind. Sofern diese Stoffe eine chemische Reaktion miteinander eingehen, ist eine Beeinflussung des Dialysenkoeffizienten a priori anzunehmen. Reagieren die verschiedenen Stoffe dagegen nicht miteinander, so dürfte im allgemeinen zu erwarten sein, daß der Dialysenkoeffizient eines nicht oder nur schwach dissoziierten Stoffes durch die Anwesenheit eines anderen derartigen Stoffes oder auch eines Elektrolyten an und für sich nicht oder nur insofern beeinflusst wird, als durch die Gegenwart anderer Stoffe die Genauigkeit der Bestimmung von  $c_0$  und  $c_t$  beeinträchtigt werden kann. Dies kann aber unter Umständen von nicht unbeträchtlicher Bedeutung sein. So kann die außerordentlich exakte Resultate gebende Interferometermethode nur benutzt werden, wenn die Lösung nur den zu bestimmenden Stoff enthält oder sowohl Innen- als auch



Außenflüssigkeit des Dialysators in bezug auf die Fremdstoffe genau gleiche Konzentration haben. Im anderen Falle müssen andere Methoden zur Bestimmung der Konzentration herangezogen werden, die aber ungenauer sind, was sich dementsprechend auch auf die Genauigkeit des ermittelten Dialysenkoeffizienten auswirkt. Als Beispiel untersuchten wir den Einfluß von  $n/1000$ - und  $n/100$ -HCl auf die Größe des Dialysenkoeffizienten einer  $1/10$ -molaren Glucoselösung, deren Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  jeweils mit Hilfe des Polarisationsapparates ermittelt wurden. Dabei wurde bei Verwendung der Cellophanmembran Qual. 300, in rein wäßriger Lösung  $\lambda = 0,325$ , in Gegenwart von  $n/1000$ -HCl  $\lambda = 0,330$  und bei Anwesenheit von  $n/100$ -HCl  $\lambda = 0,320$  erhalten. Die Streuung dieser Werte ist auf die geringere Genauigkeit der Polarisationsmethode zurückzuführen. Es ergibt sich, daß die Bestimmung des Dialysenkoeffizienten und damit des Molekulargewichts durch die Gegenwart eines Fremdstoffes nicht beeinträchtigt wird, sofern die Konzentration dieses Fremdstoffes sich in mäßigen Grenzen hält. Ähnliche Resultate wurden auch mit verschiedenen Salzen und Alkoholen als Fremdstoffe erhalten.

### Die Apparatur

Im Hinblick auf einige in letzter Zeit an uns ergangene Anfragen über die zur Bestimmung des Dialysenkoeffizienten von uns benutzte Apparatur und die Arbeitsweise mit dieser, soll hierüber kurz berichtet werden.

Das Notwendige über den verwendeten Apparat geht aus Fig. 1 hervor.

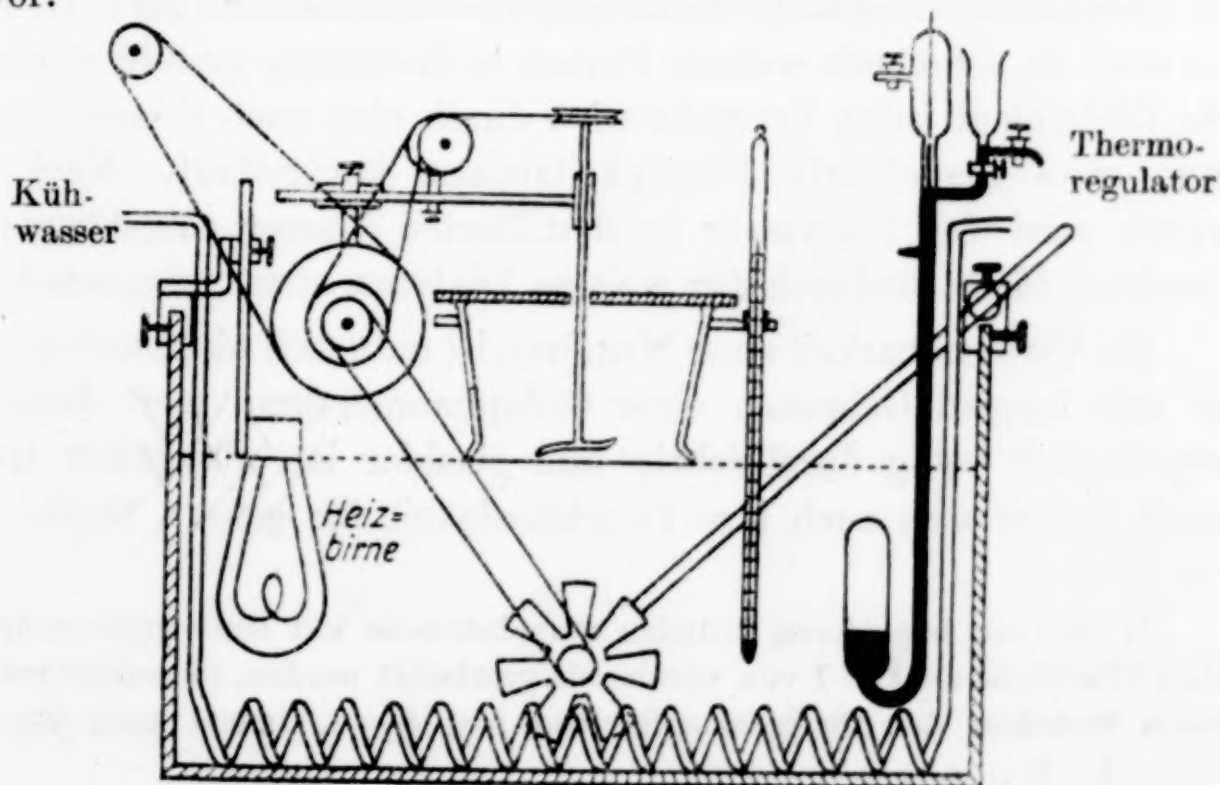


Fig. 1. Apparatur

Der Dialysator wird mit einer Membran aus Cellophan überzogen, die vor dem Aufziehen mindestens 1 Tag lang unter mehrmaligem Wasserwechsel gewässert worden ist. Vor dem Versuch wird der Dialysator mit einer kleinen Menge der zu untersuchenden Lösung ausgespült und dann die den Quadratcentimetern der Membranfläche gleiche Zahl Kubikcentimeter der zu dialysierenden Lösung plus so viel Kubikcentimetern derselben in ihn eingefüllt, als zur Bestimmung der Anfangskonzentration  $c_0$  erforderlich sind. Letztere Kubikcentimeter werden nun zur Feststellung von  $c_0$  entnommen, so daß bei Beginn der Dialyse die spezifische Oberfläche  $F = 1$  ist. Das als Außenflüssigkeit für den Dialysator dienende Wasser, mit dem der Thermostat gefüllt ist, ist vorher schon auf die Versuchstemperatur gebracht, die Flüssigkeitsoberfläche befindet sich aber noch mehrere Millimeter unter der Membran. Nachdem die Röhreinrichtung, die für den Thermostaten natürlich schon läuft, auch für den Dialysator in Betrieb gesetzt ist, wird das Niveau des Außenwassers durch vorsichtiges Zulaufenlassen von Wasser so weit erhöht, daß die Membranfläche gerade berührt wird. Mit diesem Moment des Beginns der Dialyse wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Während der ganzen Versuchsdauer wird die Temperatur durch eine thermoregulierte Heizbirne und evtl. durch eine Kühlschlange konstant gehalten. Nach der Zeit  $t$ , meist genau 1 bzw. 2 oder 3 Stunden nach Beginn der Dialyse wird eine Probe zur Bestimmung von  $c_t$  entnommen und daraus  $\lambda_t$  nach  $\lambda_t = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_0}$  bzw.  $\lambda_t = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  berechnet. Die Veränderung der spezifischen Oberfläche durch eine Probenahme muß für evtl. nachher noch zu nehmende weitere Proben in Rechnung gestellt werden.<sup>1)</sup> Die Richtigkeit jedes Versuchs wird durch eine nach dessen Beendigung stets ausgeführte Flüssigkeitsbilanz kontrolliert. Nach Gebrauch wird der Dialysator in destilliertes Wasser eingehängt; die Membran bleibt dadurch für weitere Dialysen stets gebrauchsfertig.

Die Verwendbarkeit einer Membran ist natürlich nicht unbegrenzt; bei sehr langem Gebrauch einer Cellophanmembran wird diese, die ursprünglich völlig durchsichtig und glasklar ist, allmählich trübe; damit ändert sich auch ihre Durchlässigkeit für gelöste Stoffe.

<sup>1)</sup> Muß aus besonderen Gründen ausnahmsweise mit einer anderen spezifischen Oberfläche als  $F = 1$  von vornherein gearbeitet werden, so bezieht man am besten trotzdem den Dialysenkoeffizienten auf  $F = 1$ , indem man ihn nach

$$\lambda_t = -\frac{1}{F} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_0} \text{ berechnet.}$$



Um zu prüfen, wie lange eine Membran unter Erhalt gleicher bzw. vergleichbarer Resultate benutzt werden kann, wurde unter Verwendung einer Cellophanmembran Qual. 300, sowie einer Pergamentmembran, jeweils wöchentlich zweimal der Dialysenkoeffizient einer  $n/100$ -Natriumchloridlösung bestimmt, wobei die Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  interferometrisch ermittelt wurden. Dabei ergab sich, daß während zweier Monate so gut wie gleiche Dialysenkoeffizienten erhalten wurden, die Werte der zahlreichen ermittelten Dialysenkoeffizienten wichen höchstens um  $\pm 0,003$  7 Wochen lang vom gefundenen Mittelwert ab, in der 8. Woche wurde der Fehler etwas größer, von der 9. Woche an wurden völlig unbrauchbare Werte erhalten.

Die Brauchbarkeit einer Membran dürfte also für die Zeitdauer der allermeisten Untersuchungen ausreichen. Sollten sich aber je einmal die Molekulargewichtsbestimmungen bei zeitlich sich ändernden Systemen über noch längere Zeiträume erstrecken, so braucht die dann evtl. notwendige zweite Membran mit der ersten Membran nur durch die Bestimmung des Dialysenkoeffizienten eines oder zweier Stoffe bekannten Molekulargewichts unter Anwendung beider Membranen in Beziehung gebracht zu werden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 118.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität, im Dezember 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1930.

## Zur Kenntnis der molekulardispers gelösten Kieselsäuren und Titansäuren

Von H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER

Mit 2 Figuren im Text

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde mit Hilfe der Dialysenmethode festgestellt, daß die durch Verseifen von Kieselsäuretetramethylester in n/100-Salzsäurelösung entstehende molekulardispers gelöste Kieselsäure im Verlaufe der Zeit sich zu immer größeren Molekülen kondensiert, wobei während dieses Alterungsvorganges in der Lösung meist zwei oder mehr verschieden große Kieselsäuren zugleich vorhanden sind — erkennbar an der Inkonstanz der im Verlauf einer Dialyse erhaltenen Dialysenkoeffizienten. Auf der Stufe anscheinend etwas stabilerer und infolgedessen etwas länger beständiger Kieselsäuren scheint die Alterung ein wenig langsamer fortzuschreiten, denn nach bestimmten Zeitabschnitten konnte aus dem Auftreten konstanter Dialysenkoeffizienten auf das Vorhandensein einheitlicher Kieselsäuren geschlossen werden.

Die Molekulargewichte dieser einheitlichen Kieselsäuren, sowie die mittleren Molekulargewichte der meist vorhandenen Mischungen verschiedener Kieselsäuren wurden mit Hilfe der kryoskopischen Methode bestimmt.

Da wir nun inzwischen gefunden haben, daß bei Verwendung leicht durchlässiger Membranen aus dem für eine Membran festgestellten Mittelwert für  $K$  mehrerer Stoffe bekannten Molekulargewichts ( $K = \lambda \sqrt{M}$ ) und dem mit derselben Membran gefundenen Dialysenkoeffizienten eines Stoffes, das Molekulargewicht dieses Stoffes nach der Beziehung  $M = \left(\frac{K}{\lambda}\right)^2$ , oder aber — sofern ein Stoff ähnlicher Art und ähnlichen Molekulargewichts zum Vergleich vorhanden ist — nach der Gleichung  $\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$  bestimmt werden kann<sup>2)</sup>, lag der Gedanke nahe, die Untersuchung der molekulardispers

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER und B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 237.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung.



gelösten Kieselsäure erneut aufzunehmen, wobei aus den durch nach verschiedenen Zeitabschnitten ausgeführten Dialysen erhaltenen Dialysenkoeffizienten nicht nur die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit der vorhandenen Kieselsäuren, sondern auch gleichzeitig deren Molekulargewicht ermittelt werden konnte. Bei dieser Untersuchung sollte die Alterung der Kieselsäure über wesentlich größere Zeiträume verfolgt werden, als dies in der früheren Arbeit geschehen war.

I. Die Alterung molekular-disperser Kieselsäure in n/500-Salzsäurelösung

Die Kieselsäurelösung wurde gewonnen durch Überdestillieren von 30 g Kieselsäuretetraäthylester im trockenen Luftstrom in 2000 cm<sup>3</sup> n/500-Salzsäurelösung. Dadurch wurde eine schnelle Verseifung des Esters erzielt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach bestimmten Zeitabschnitten

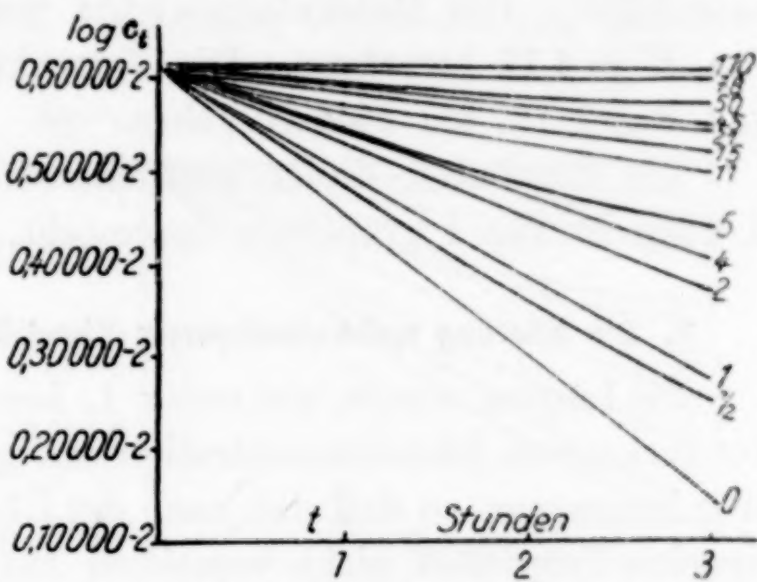


Fig. 1. log c<sub>t</sub>/t-Kurven der in n/500-Salzsäure alternden Kieselsäure

Tabelle 1.

Alter der SiO <sub>2</sub> -Lösung bei Beginn d. Dialyse in Tagen	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>	M	M ber. für
0	0,338	0,338	0,338	153	H <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 156
1/2	0,299	0,274	0,253	uneinheitlich	
1	0,246	0,244	0,244	290	H <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> 294
2	0,180	0,178	0,177	549	H <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> 552
3	0,145	0,146	0,142	uneinheitlich	
4	0,142	0,142	0,142	862	
5	0,142	0,138	0,134	uneinheitlich	
8	0,125	0,110	0,100	„	
11	0,113	0,090	0,081	„	
15	0,087	0,070	0,069	„	
17	0,076	0,063	0,060	„	
19	0,076	0,060	0,057	„	
21	0,075	0,061	0,051	„	
25	0,065	0,053	0,045	„	
45	0,046	0,046	0,046	8260	
50	0,044	0,041	0,030	uneinheitlich	
64	0,032	0,027	0,021	„	
78	0,026	0,024	0,020	„	
88	0,022	0,020	0,019	„	
110	0,008	0,001	0,000	—	

wurden jeweils 95 cm<sup>3</sup> der Lösung (die Membranfläche des verwendeten Dialysators betrug 95 cm<sup>2</sup>) 3 Stunden lang dialysiert. Die Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  wurden durch Eindampfen von 5 cm<sup>3</sup> der Lösung, die zu Beginn bzw. nach der Zeit  $t$  dem Dialysator entnommen wurden, und Glühen der Kieselsäure bestimmt. Die Konzentration  $c_0$  war 0,41% Kieselsäure. Alle Dialysen wurden bei 18° C ausgeführt. Die Molekulargewichte wurden unter Zugrundelegung von  $K = 4,17$  berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 1 (S. 45) wiedergegeben.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Form von  $\log c_t/t$ -Kurven in Fig. 1 graphisch dargestellt.

## 2. Die Alterung molekulardisperser Kieselsäure in n/1000-Salzsäurelösung

Die Lösung wurde wie unter 1. beschrieben hergestellt. Infolge der geringeren Säurekonzentration erfolgte die Verseifung des Esters aber langsamer, so daß sich nach der Überdestillation des Esters noch einzelne Tröpfchen nicht verseiften Esters in der Lösung befanden. Durch kurzes Schütteln konnten aber auch diese noch zur Reaktion gebracht werden. Durch diese Anhäufung des Esters in Tröpfchen besteht die Möglichkeit lokaler Erhöhung der Kieselsäurekonzentration an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten. Die Aggregation der Kieselsäuremoleküle erfolgt dann an diesen Stellen schneller als im Innern der Flüssigkeit, so daß eine Ungleichheit der in der Lösung vorhandenen Kieselsäuremoleküle schon von vornherein resultiert.

Tabelle 2.

Alter der SiO <sub>2</sub> -Lösung bei Beginn d. Dialyse in Tagen	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$M$
0	0,339	0,330	0,299	uneinheitlich
1/2	0,318	0,290	0,284	„
1	0,257	0,253	0,222	„
2	0,215	0,204	0,181	„
3	0,187	0,153	0,128	„
4	0,157	0,140	0,115	„
6	0,134	0,082	0,070	„
7	0,110	0,067	0,066	„
8	0,093	0,071	0,061	„
10	0,062	0,059	0,044	„
13	0,046	0,046	0,044	8260
16	0,046	0,038	0,031	uneinheitlich
21	0,046	0,035	0,027	„
34	0,029	0,024	0,021	„
53	0,024	0,024	0,020	32870
95	0,006	0,000	0,002	—



Aus Tabelle 1 und Fig. 1 geht hervor, daß durch die Verseifung des Kieselsäuretetraäthylesters mit  $n/500$ -Salzsäure einheitliche Dikieselsäure entsteht, die interessanterweise die Zusammensetzung  $2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zu haben scheint. Diese Dikieselsäure ist nur wenig beständig, denn einen halben Tag später ist schon ein beträchtlicher Teil in Tetrakieselsäure übergegangen, welche einen weiteren halben Tag später nahezu einheitlich in der Lösung vorhanden ist. Das aus dem Dialysenkoeffizienten

gefundene Molekulargewicht entspricht der Zusammensetzung  $4\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . Einen Tag darauf liegt die Kieselsäure wiederum in nahezu einheitlicher Form als Okto-  
kieselsäure  $8\text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  vor. Die 4 Tage alte Kieselsäure zeigt nochmals durch Konstanz der Dialysenkoeffizienten ihre

Einheitlichkeit an. Die Berechnung des Molekulargewichts ergab 862. Von nun ab konnten nur noch Mischungen verschieden aggregierter Säuren beobachtet werden, denn die im Verlaufe der Dialysen erhaltenen Dialysenkoeffizienten waren stets verschieden groß. Nur die Kieselsäure mit dem Molekulargewicht 8260 scheint längere Zeit stabil zu sein, denn sie liegt auf Grund der Konstanz der Dialysenkoeffizienten und deren Größe einheitlich in der 45 Tage alten Lösung vor. Die Dialysenkoeffizienten werden mit zunehmendem Alter der Kieselsäure immer kleiner und sind nach 110 Tagen nahezu gleich Null geworden.

Die in  $n/1000$ -Salzsäurelösung sich befindende Kieselsäure ist aus den obenerwähnten Gründen nicht einheitlicher Natur. Auch scheint diese verdünntere Salzsäure die molekulardispersen Kieselsäuren wesentlich weniger zu stabilisieren als die  $n/500$ -Salzsäure, denn die Alterung vollzieht sich in ihr bedeutend rascher. Interessant ist es, daß sich auch bei dieser Versuchsreihe eine einheitliche Kieselsäure mit dem Molekulargewicht 8260 einstellt. Ferner konnte noch eine Kieselsäure mit dem Molekulargewicht 32870 nahezu einheitlich in der Lösung festgestellt werden, die in dem vorausgehenden Versuch nicht gefunden wurde.

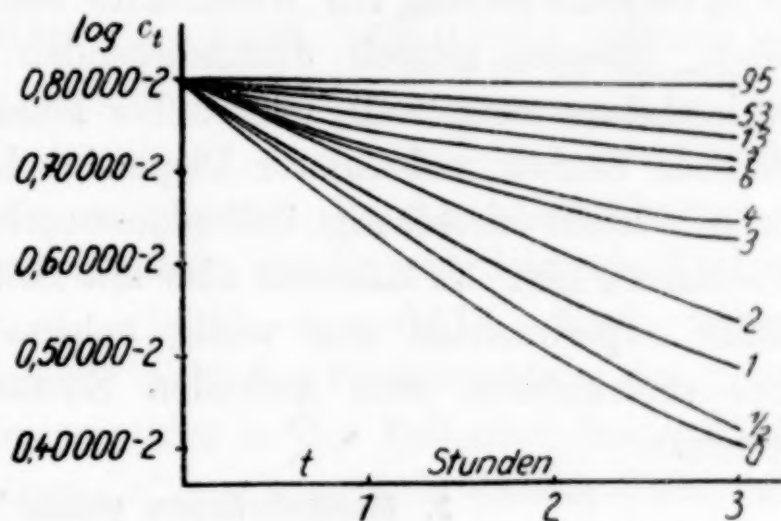


Fig. 2.  $\log c_t/t$ -Kurven der in  $n/1000$ -Salzsäure alternden Kieselsäure

Ob allerdings die Gleichung  $M = \left(\frac{K}{\lambda}\right)^2$  für die Berechnung des Molekulargewichts so hoch aggregierter Stoffe, wie der zuletzt genannten Kieselsäure, noch Gültigkeit hat, oder ob sie für Verbindungen, deren Molekulargewichte höher als etwa einige Tausend sind, durch eine andere Gleichung zu ersetzen ist, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Die Entwicklung der Kieselsäure bewegt sich von der ursprünglichen, überaus schnell diffundierenden molekulardispers gelösten Dikieselsäure ausgehend, über höher kondensierte, langsamer diffundierende Säuren molekularer Dispersion hinweg zur kolloiden, selbst die sehr leicht durchlässige Cellophanmembran nicht mehr passierenden Kieselsäure hin. Es läßt sich also mit Hilfe der Dialysenmethode der bisher experimentell nur wenig belegte kontinuierliche Übergang vom molekularen zum kolloiden Zustand durch Messung direkt verfolgen.

### 3. Molekulardispers gelöste Titansäuren

Die Titansäure besitzt eine viel weniger ausgeprägte Säurenatur als die Kieselsäure. Es war infolgedessen schon von vornherein zu erwarten, daß sie, wenn überhaupt, so nur in wesentlich geringerem Grade diffusionsfähige, molekulardisperse Moleküle zu bilden vermöge, als die Kieselsäure. In einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> hatten wir schon festgestellt, daß beim Lösen von Titan-tetrachlorid in Wasser sich Titansäure bildet, die imstande ist, durch eine Pergamentmembran, allerdings sehr langsam, zu diffundieren.

Nun sollte versucht werden, festzustellen, unter welchen Bedingungen der Säurekonzentration molekulardisperse Titansäure sich bildet, ob definierte Titansäuren evtl. nachzuweisen sind und wie lange Zeit die molekulardisperse Titansäure existenzfähig ist. So stellten wir uns verschiedene Titansäurelösungen her, durch Verseifen von Titansäuretetraäthylester<sup>2)</sup> in destilliertem Wasser, in n/1000-, n/100- und n/10-Salzsäurelösung. Der Ester wurde in konzentrierter methylalkoholischer Lösung langsam zu diesen Flüssigkeiten gegeben, wobei die Verseifung stets sofort eintrat. Die so erhaltenen Lösungen enthielten 0,4% Titandioxyd. Die im Verlaufe der Dialysen sich einstellenden Konzentrationen  $c_t$  wurden jeweils nach 1, 3 und 6 Stunden durch Bestimmung des Glührückstandes

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 110.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach H. MEERWEIN u. Th. BERSIN, Ann. 476 (1930), 144.



ermittelt. Dabei wurden folgende Resultate, auf die Dialysenkoeffizienten berechnet, erhalten:

Tabelle 3.

Titansäure gelöst in	$\lambda_1$	$\lambda_3$	$\lambda_6$	
H <sub>2</sub> O	0,000	0,009	0,007	Die Lösung erstarrte nach 6 Stdn. zu einer Gallerte.
n/1000-HCl	0,322	0,140	0,105	Die Lösung erstarrte nach 12 Stdn. zu einer Gallerte.
n/100-HCl	0,322	0,189	0,119	Die Lösung erstarrte nach 12 Stdn. zu einer Gallerte.
n/10-HCl	0,252	0,154	0,098	Die Lösung erstarrte nach 22 Stdn. zu einer Gallerte.

Die Dialyse einer Titansäurelösung, die durch Destillation von Titan-tetrachlorid in Wasser erhalten wurde, gab folgende Dialysenkoeffizienten:  $\lambda_1 = 0,322$ ,  $\lambda_3 = 0,315$ ,  $\lambda_6 = 0,175$ . Nach weiteren 6 bzw. 12 Stunden veränderte sich die Konzentration der Lösung nicht mehr, die Titansäure war also in den kolloiden Zustand übergegangen. Die Bildung einer Gallerte konnte in diesem Falle, selbst nach längerer Zeit, nicht beobachtet werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Titansäure zwar auch zur Bildung molekulardisperser Säuren befähigt ist, daß diese Titansäuren aber nur sehr wenig beständig sind, sondern außerordentlich schnell altern und dabei in kolloiddisperses Titandioxydhydrat übergehen.

#### Notiz

Vor kurzem teilten L. SOLANA und E. MOLES<sup>1)</sup> mit, daß es ihnen nicht gelungen sei, nach den Angaben von P. A. THIESSEN und O. KOERNER<sup>2)</sup> durch Verseifen des Orthokieselsäureäthylesters in einem Gemisch von Wasser und Alkohol (100:1) Kieselsäure zu erhalten. Da wir gerade verschiedene Kieselsäureester hergestellt hatten, wiederholten wir die Versuche von THIESSEN und KOERNER, und stellten dabei fest, daß sich in dem Reaktionsgemisch nach einigen Wochen gallertartige, gelegentlich auch flockige Kieselsäure bildet, sofern dem in der Lösung vorhandenen Alkohol Gelegenheit gegeben wird, sich zu verflüchtigen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> L. SOLANA u. E. MOLES, *Anales Soc. Espan. Fisica Quim.* 28 (1930), 171.

<sup>2)</sup> P. A. THIESSEN u. O. KÖRNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 182 (1929), 343.

<sup>3)</sup> Vgl. auch P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 189 (1930), 168.

*Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1930.

## Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode

### Untersuchungen über den enzymatischen Stärkeabbau sowie über die thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure

VON H. BRINTZINGER UND W. BRINTZINGER

Die Möglichkeit, mit der Dialysenmethode das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes sowie die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit dessen Moleküle bestimmen zu können, während durch die meisten anderen Methoden für die Molekulargewichtsbestimmung nur ein mittleres Molekulargewicht ohne Kriterium über den Grad der Einheitlichkeit der vorhandenen Moleküle zu erhalten ist, bewog uns, Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode an polymeren Kohlenhydraten während deren Abbaues auszuführen.

Die Erforschung der polymeren Kohlenhydrate, sowie der Vorgänge bei deren Aufspaltung muß bei den Schwierigkeiten experimenteller und theoretischer Natur, die gerade auf diesem Gebiete z. T. bestehen, von möglichst vielen Seiten aus angefaßt werden, damit schließlich aus der Summe der verschiedenen Einzelergebnisse ein der Wahrheit möglichst nahekommendes Gesamtbild erhalten wird. Eine solche kleine Einzelarbeit soll die vorliegende Veröffentlichung sein. Es sollen ihr in einiger Zeit verschiedene Abhandlungen über ähnliche Gebiete folgen, in denen versucht wird, derartige Untersuchungen noch mehr zu modulieren, und bei denen gezeigt wird, daß Molekulargewichtsbestimmungen mit der Dialysenmethode auch in nichtwäßrigen Lösungen ausgeführt werden können.

#### I. Abbau von Stärke mit Diastase

Lösliche Stärke<sup>1)</sup> wurde mit wenig Wasser angerührt, 12 Stunden stehengelassen und dann in Wasser von 100° C unter Umrühren langsam eingegossen, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Nach dem (beschleunigten) Erkalten wurde die Konzentration der Lösung durch Verdünnen mit steril gehaltenem redestilliertem Wasser so eingestellt, daß ein für unsere Messungen günstiger Interferometerwert

<sup>1)</sup> Präparat von KAHLBAUM „zur Analyse“



erhalten wurde — wir wählten für unsere Versuche stets eine 900 Trommelteilen am Interferometer entsprechende Konzentration —. Die Konzentration der so gewonnenen Lösung wurde durch Eindampfen einer gemessenen Menge Stärkelösung und Trocknen der verbleibenden Stärke bei 115° C bestimmt, sie entsprach 0,30% Stärke. Von dieser Stärkelösung wurde der Dialysenkoeffizient bestimmt ( $\lambda = 0,008$ ).

Zu je 1000 cm<sup>3</sup> der Stärkelösung wurden nun so viel Kubikzentimeter filtrierter und dialysierter Diastaselösung gegeben, als 0,1 g bzw. — in einer anderen Versuchsreihe — als 0,01 g Diastase entsprachen. Diese Lösungen wurden unter sterilem Verschuß im Brutschrank bei 30° C aufbewahrt. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurden je 95 cm<sup>3</sup> der Lösung schnell auf 18° C abgekühlt und dialysiert. Aus den sich ergebenden Dialysenkoeffizienten wurde, sofern diese konstant waren, das entsprechende Molekulargewicht berechnet, nach  $M = \left(\frac{K}{\lambda}\right)^2$ . Dabei wurde Bezug genommen auf den aus dem Dialysenkoeffizienten für Maltose, zu welcher der Stärkeabbau ja letzten Endes führt, berechneten  $K$ -Wert ( $\lambda_{\text{Maltose}} = 0,165$ ;  $K = 3,05$ ). Die Versuchsbedingungen waren: Membran: Cellophan, Qual. 300; Temperatur: 18° C; Außenwasser: 18 Liter;  $F = 1$ ; Messung von  $c_0$  und  $c_t$ : interferometrisch.

Die mit der mit 0,1 g Diastase versetzten Stärkelösung ausgeführte Versuchsreihe ergab folgende Resultate:

Tabelle 1

Beginn der Dialyse nach dem Diastasezusatz (0,1 g)	$\lambda$	Molekulargewicht
0 Stdn. 25 Min.	$\lambda_1 = 0,108$ $\lambda_2 = 0,109$ $\lambda_3 = 0,108$	799 784 799
7 Stdn. 25 Min.	$\lambda_1 = 0,125$ $\lambda_2 = 0,127$ $\lambda_3 = 0,125$	596 578 596
21 Stdn. 25 Min.	$\lambda_1 = 0,138$ $\lambda_2 = 0,136$ $\lambda_3 = 0,134$	489 504 519
28 Stdn. 14 Min.	$\lambda_1 = 0,139$ $\lambda_2 = 0,139$ $\lambda_3 = 0,137$	482 482 496
38 Stdn. 0 Min.	$\lambda_1 = 0,164$ $\lambda_2 = 0,165$ ( $\lambda_{\text{Maltose}} = 0,165$ ) $\lambda_3 = 0,162$	346 342 (Maltose = 342) 355
123 Stdn. 25 Min.	$\lambda_1 = 0,165$ $\lambda_2 = 0,164$ $\lambda_3 = 0,169$	342 346 326

Der Abbau der Stärke führt sehr schnell von dem zweifellos sehr großen Stärkemolekül zu Molekulargewichten von etwa 800, dann nimmt das Molekulargewicht nur langsam weiter ab. Auffallend ist die sehr geringe Veränderung des Molekulargewichts in der 28 Stunden alten Lösung gegenüber der Lösung, die 21 Stunden nach Zugabe der Diastase im Brutschrank stand. Nach 38 Stunden ist die Stärke quantitativ in Maltose übergeführt. Eine 123 Stunden nach Beginn des Versuches ausgeführte weitere Dialyse zeigte keine weitere Veränderung des Dialysenkoeffizienten, der mit guter Genauigkeit mit demjenigen der Maltose übereinstimmt.

Um evtl. größere Moleküle bzw. Abbauprodukte zu erfassen, untersuchten wir den diastatischen Stärkeabbau, der an der gleich konzentrierten Stärkelösung, aber mit einem nur 0,01 g Diastase entsprechenden Zusatz von Diastaselösung ausgeführt wurde. Hierfür wurde eine neue Membran verwendet, die für Maltose den Dialysenkoeffizienten  $\lambda = 0,188$ , also den  $K$ -Wert 3,48 ergab; die übrigen Versuchsbedingungen entsprachen völlig denen der vorausgehenden Versuchsreihe.

Tabelle 2

Beginn der Dialyse nach d. Diastasezusatz (0,01 g)	$\lambda$	Molekulargewicht
0 Stdn. 20 Min.	$\lambda_1 = 0,023$	22860
	$\lambda_2 = 0,023$	22860
3 Stdn. 0 Min.	$\lambda_1 = 0,057$	3722
	$\lambda_2 = 0,057$	3722
7 Stdn. 0 Min.	$\lambda_1 = 0,106$	1076
	$\lambda_2 = 0,103$	1140
18 Stdn. 30 Min.	$\lambda_1 = 0,139$	626
	$\lambda_2 = 0,136$	654
24 Stdn. 20 Min.	$\lambda_1 = 0,140$	617
	$\lambda_2 = 0,140$	617
31 Stdn. 0 Min.	$\lambda_1 = 0,142$	600
	$\lambda_2 = 0,140$	617
67 Stdn. 30 Min.	$\lambda_1 = 0,142$	600
	$\lambda_2 = 0,142$	600
216 Stdn. 30 Min.	$\lambda_1 = 0,152$	523
	$\lambda_2 = 0,149$	545
312 Stdn. 30 Min.	$\lambda_1 = 0,167$	434
	$\lambda_2 = 0,158$	484

Während durch einen Zusatz von 0,1 g Diastase die Stärke in 38 Stunden quantitativ bis zur Maltose abgebaut wurde, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, waren in der mit 0,01 g Diastase versetzten Lösung selbst nach 312 Stunden noch größere Moleküle, allerdings nicht einheitlicher Natur, vorhanden. Auch bei einer weiteren unter



denselben Bedingungen in bezug auf die Konzentration der Stärke und der Diastase ausgeführten Versuchsreihe, die sich über einen Zeitraum von 456 Stunden erstreckte, konnte eine einheitliche Maltoselösung nicht erhalten werden. Dagegen wurden zu Beginn des Abbaues anscheinend einheitliche Moleküle mit einem Molekulargewicht von etwa 22800 gefunden, die, 3 Stunden nachher zu Molekülen mit dem Molekulargewicht von etwa 3700 abgebaut waren, 4 Stunden später (7 Stunden nach Beginn) war die Lösung uneinheitlich zusammengesetzt, wie aus dem differierenden Dialysenkoeffizienten hervorgeht. Die nächste, längere Zeit stabile und anscheinend ziemlich einheitliche Stufe beim diastatischen Stärkeabbau ist eine Verbindung mit dem Molekulargewicht von etwa 600. Erst 216 und noch deutlicher 312 Stunden nach Beginn der Versuchsreihe treten auch kleinere Molekulargewichte in Erscheinung, allerdings sind diese Verbindungen nicht einheitlich in der Lösung vorhanden, sondern gemischt mit größeren Molekülen, so daß sich etwas Eindeutiges über sie nicht aussagen läßt; Hemmungserscheinungen irgendwelcher Art dürften den weiteren Abbau der Stärke bis zur Maltose bei Vorhandensein der nur geringen Menge Diastase stark verzögern. Durch die Anwendung der zehnfachen Menge Diastase beim ersten Versuch wurde dort allerdings der Abbau der Stärke bis zur Maltose quantitativ vollzogen. Von den durch den langsameren Abbau festgestellten Bruchstücken anscheinend einheitlicher Natur konnte bei dem viel schneller verlaufenden Abbau nur die Verbindung mit dem ungefähren Molekulargewicht 600 gefaßt werden, die  $7\frac{1}{2}$  Stunden nach Beginn des Versuchs ziemlich einheitlich in der Lösung vorhanden war. Die Aufspaltung der großen Moleküle in kleinere scheint sich jeweils so zu vollziehen, daß aus einem großen Molekül je sechs kleine entstehen, denn die Molekulargewichte der in der Lösung als einheitlich vorliegend festgestellten Verbindungen stehen zueinander etwa im Verhältnis 6:1, nämlich 22800:3700:600.<sup>1)</sup> Die Differenzen liegen bei diesen großen Molekulargewichten innerhalb der Meßfehler.

<sup>1)</sup> Zwei weitere, unter Verwendung einer neuen Membran mit dem *K*-Wert 3,64, ausgeführte Abbauprodukte ergaben ebenfalls drei einheitliche Abbauprodukte, deren Molekulargewichte 23000, 3800 und 657 mit den oben gefundenen gut übereinstimmen.

Aus diesen Molekulargewichten und aus dem aus dem Dialysenkoeffizienten der Stärke für diese errechneten Molekulargewicht von etwa 140000 läßt sich folgendes Spaltungsschema für den enzymatischen Abbau der Stärke ableiten: Stärke (M.-G. etwa 140000)  $\longrightarrow$  6 Moleküle zu je etwa 23000  $\longrightarrow$  36 Moleküle zu je etwa 3800  $\longrightarrow$  216 Moleküle zu je etwa 660 (Tetrasaccharid)  $\longrightarrow$  432 Moleküle zu je 342 (Maltose).

## 2. Abbau von Dextrin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure

Eine 0,30%ige Dextrinlösung, deren Dialysenkoeffizient zu 0,034 ermittelt und deren Molekulargewicht hieraus zu etwa 10460 unter Zugrundelegung eines  $K$ -Wertes  $= 3,48$  für die verwendete Membran errechnet wurde, wurde mit 5 cm<sup>3</sup> einer  $n/5$ -Salzsäure pro 2000 cm<sup>3</sup> Lösung versetzt und durch Kochen am Rückflußkühler abgebaut. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurden durch eine dreistündige Dialyse von je 95 cm<sup>3</sup> die Dialysenkoeffizienten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  bestimmt und die Lösung auf die Einheitlichkeit der in ihr vorhandenen Spaltstücke des Dextrins untersucht. Der Abbau vollzog sich infolge der sehr geringen Menge Salzsäure, die als Katalysator zur Aufspaltung benutzt wurde, äußerst langsam. Während des 860 Stunden dauernden Abbaues wurde eine einheitliche Molekulargröße des gelösten Stoffes nie beobachtet; stets lagen Moleküle z. T. recht verschiedenartiger Größenordnung vor. Nach 860 Stunden dauerndem Erhitzen am Rückflußkühler wurde der nahezu konstante Dialysenkoeffizient eines Monosaccharids gefunden, der Abbau führte also letzten Endes zu einem Stoffe mit dem Molekulargewicht von etwa 180.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Bestimmung der Molekulargewichte der Spaltstücke von Stärke während des enzymatischen Abbaues der Stärke wurde schon im Jahre 1913 von W. BILTZ<sup>1)</sup> ausgeführt, und zwar dadurch, daß er auf Grund der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes und der Zähigkeit der Lösung desselben aus Zähigkeitsmessungen die Molekulargewichte dieser Spaltstücke ermittelte. Die von W. BILTZ so gefundenen Molekulargewichte für die Zwischenprodukte beim Stärkeabbau  $M = 22600$  und  $3700$  stimmen mit den von uns auf Grund der ganz anderen Methodik erhaltenen Werten ausgezeichnet überein. Außer diesen Zwischenprodukten fand BILTZ noch ein weiteres mit dem Molekulargewicht 7300.

<sup>1)</sup> Ber. 46 (1913), 1532.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1930.



## **Die Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolysäure-Ionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten**

Von H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER

Mit 2 Figuren im Text

Wir haben früher<sup>1)</sup> sowie in einer der vorhergehenden Arbeiten gezeigt, daß man den jeweiligen Grad der Aggregation der alternden Kieselsäure mit der Dialysenmethode experimentell einfach ermitteln, sowie den Verlauf der Alterung derartiger Säuren, der je nach den Versuchsbedingungen sich verschieden schnell vollzieht, mit Hilfe dieser Methode leicht verfolgen kann.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es nun, zu prüfen, ob aus dem Dialysenkoeffizienten auch der Aggregationsgrad von Isopolysäure-Ionen, wie er in den Lösungen von Wolframat, Molybdaten u. a. je nach der Wasserstoffionenkonzentration sich einstellt, bestimmt werden kann, so wie dies unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten G. JANDER<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern bei einer Reihe von Polysäure-Ionen mit gutem Erfolg gelungen ist.

Die Durchführbarkeit solcher Untersuchungen an derartigen Systemen mit Hilfe der Dialysenmethode war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da den zu untersuchenden Lösungen aus besonderen noch zu erwähnenden Gründen nicht unbeträchtliche Elektrolytmengen zugesetzt werden müssen und da ferner bei sehr verschiedenartigen Wasserstoffionenkonzentrationen gearbeitet werden muß, während bei den bisherigen Untersuchungen Lösungen verwendet wurden, die entweder nur den zu bestimmenden Stoff gelöst enthielten, oder in denen, wie im Falle der Kieselsäurelösungen, die Konzentration an Fremdstoffen verhältnismäßig gering war, auch die Wasserstoffionenkonzentration war meist dieselbe oder nur wenig differierend.

Besteht aber die Möglichkeit, aus dem Dialysenkoeffizienten auch den Aggregationsgrad von Polysäuren zu bestimmen, so wird

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 237.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 225; 158 (1926), 321; 177 (1929), 345; 180 (1929), 129; 187 (1930), 60; Z. phys. Chem. (A) 144 (1929) 197; 149 (1930), 97.

damit dieses Forschungsgebiet einer leichteren Bearbeitung zugänglich, da, wie ich schon früher ausgeführt habe<sup>1)</sup>, die exakte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht nur experimentell schwierig ist und nur unter nicht in jedem Laboratorium möglichen Voraussetzungen ausgeführt werden kann, sondern auch lange Zeiträume beansprucht, während der Dialysenkoeffizient schon in einer Stunde mit großer Genauigkeit, ohne experimentelle Schwierigkeit und ohne besondere Bedingungen hinsichtlich Thermokonstanz und Erschütterungsfreiheit des Raumes bestimmt werden kann.

Um diese Frage auf einfache Weise zu klären, untersuchten wir den Grad der Aggregation von Wolframaten und Molybdaten in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, indem wir die Dialysenkoeffizienten von Wolframat- bzw. Molybdat-Lösungen ermittelten, die in bezug auf das zu untersuchende Polysäure-Ion stets  $\frac{1}{20}$ -normal waren, und deren Wasserstoffionenkonzentration durch Zugabe von Base oder Säure auf die verschiedensten Werte eingestellt wurde, die im Falle des Wolframats den  $p_H$ -Werten zwischen 8 und 4,5, im Falle des Molybdats den  $p_H$ -Werten zwischen 8 und 1 entsprachen. (Wolframatlösungen mit  $p_H < 4,5$  wurden nicht untersucht, da aus diesen schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein Niederschlag ausgeschieden wurde.) Da diese Systeme durch G. JANDER<sup>2)</sup> mit Hilfe der Diffusionsmethode und anderen Methoden untersucht worden sind und infolgedessen genau bekannt sind, konnte eine Bestätigung der Brauchbarkeit der neuen Methode auch für solche Messungen so am schnellsten und einfachsten erhalten werden.

### Experimentelles

Die auch bei der freien Diffusion eintretende gegenseitige Beeinflussung der Diffusion von Kation und Anion einer Verbindung, die an sich ja meist verschieden große Diffusionsgeschwindigkeiten haben, aus elektrostatischen Gründen aber zusammen mit einer mittleren Diffusionsgeschwindigkeit diffundieren müssen, schalteten wir auch bei der Diffusion durch eine Membran dadurch aus, daß wir nach dem Vorgange von R. ABEGG und E. BOSE<sup>3)</sup> die Diffusion in überschüssiger, mit den zu untersuchenden Ionen nicht reagierender Elektrolytlösung ausführten. Dadurch stehen den diffundierenden Ionen überall in der Lösung entgegengesetzt geladene Ionen zur Ver-

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER, Die Naturwissensch. 18 (1930), 354.

<sup>2)</sup> G. JANDER, l. c.

<sup>3)</sup> R. ABEGG u. E. BOSE, Z. phys. Chem. 30 (1899), 545.



fügung, mit denen sie sich verbinden können, so daß, ohne daß das Prinzip der Elektroneutralität der Lösung verletzt wird, die Ionen, deren Dialysenkoeffizienten bestimmt werden sollen, mit der ihnen eigenen Geschwindigkeit durch die Membran diffundieren können; m. a. W. durch den Kunstgriff der Diffusion in überschüssiger Elektrolytlösung, der sich auch für die Diffusion durch eine Membran anwenden läßt, ist es möglich, auch den für ein Ion charakteristischen Dialysenkoeffizienten bzw. das Ionengewicht und daraus den Grad der Aggregation des betreffenden Ions zu bestimmen.

Bei allen Untersuchungen war die Temperatur  $18^{\circ}\text{C}$  konstant, die Außenflüssigkeit 18 Liter einer  $n/10$ -Natriumnitratlösung bei Untersuchung der Natriumsalze und  $n/10$ -Ammoniumnitratlösung bei Untersuchung der Ammoniumsalze, die spezifische Oberfläche  $F = 1$ , als Membran fand Cellophan, Qual. 300, von Kalle & Co. Verwendung. Es wurden nur Lösungen untersucht, die nach der Herstellung 24 Stunden gestanden hatten.

### 1. Die Untersuchung der Wolframate

Die Untersuchung des Aggregationsgrades der Wolframsäure-Ionen wurde mit Natriumwolframat „zur Analyse“ von E. MERCK, Darmstadt, ausgeführt. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß sie in bezug auf Natriumwolframat  $1/20$ -normal, in bezug auf Natriumnitrat  $1/2$ -normal waren. Durch Zugabe einer entsprechenden Menge Natronlauge bzw. Salpetersäure wurde die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung auf bestimmte Werte eingestellt. Wir bestimmten so die Dialysenkoeffizienten von Wolframat-Ion in Lösungen mit  $p_{\text{H}}$ -Werten von 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0 und 4,5. Die jeweiligen Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  wurden gewichtsanalytisch ermittelt durch mehrmaliges Abrauchen gemessener Flüssigkeitsmengen, Erhitzen des Rückstands im Trockenschrank auf  $120^{\circ}$ , Wiederaufnehmen des Rückstandes in Salpetersäure, Filtrieren der ungelöst gebliebenen Wolframsäure und Wägen derselben. Das Filtrat wurde stets auf Abwesenheit von Wolframsäure geprüft.

Es ergab sich, daß die Dialysenkoeffizienten für Wolframat-Ion der Lösungen, deren  $p_{\text{H}}$  oberhalb 6,5 bis 8,0 war, Werte zwischen 0,308 und 0,318 annahmen, als Mittelwert wurde 0,313 erhalten. Unter Zugrundelegung des Ionengewichts des einfachen, nicht kondensierten Wolframat-Ions  $\text{WO}_4''\text{M} = 248$  errechnet sich hieraus  $K = \lambda \cdot \sqrt{M} = 4,93$ . Aus denjenigen Lösungen, deren  $p_{\text{H}}$ -Werte zwischen 6,5 und 4,5 lagen, wurden in bezug auf Wolframat-Ion Dialysenkoeffizienten

zwischen 0,127 und 0,133 gefunden, als Mittelwert aus den verschiedenen Koeffizienten wurde 0,131 errechnet. Setzt man nun den oben erhaltenen Wert für  $K$  : 4,93 und den Mittelwert für den Dialysenkoeffizienten : 0,131 in die Gleichung  $M = \left(\frac{K}{\lambda}\right)^2$  ein, so errechnet sich hieraus für das in Lösungen von  $p_H$  6,5 bis 4,5 vorhandene aggregierte

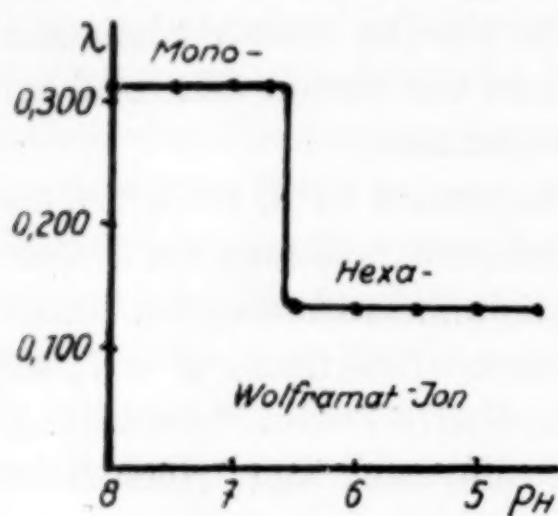


Fig. 1

$\lambda$  Wolframat-Ion in Abhängigkeit von  $p_H$

Wolframat-Ion das Ionengewicht 1416, das in guter Übereinstimmung steht mit dem für ein Hexawolframat-Ion  $W_6O_{21}^{++++}$  berechneten Gewicht von 1440. Mit Hilfe der Diffusionsmethode fand G. JANDER den ebenfalls sehr nahekommenden Wert 1490. Durch Eingabelung wurde der Übergang zwischen beiden Anionen genauer bei  $p_H 6,6 \pm 0,1$  liegend ermittelt.

Der Zusammenhang zwischen Dialysenkoeffizienten und den  $p_H$ -Werten der Lösungen geht aus Fig. 1 hervor.

## 2. Die Untersuchung der Molybdate

Für diese Versuche verwendeten wir Ammoniummolybdat „zur Analyse“ von E. MERCK, Darmstadt. Die Lösungen waren in bezug auf Molybdat  $1/20$ -normal, in bezug auf Ammoniumnitrat  $1/2$ -normal. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch Zugabe von Ammoniak bzw. Salpetersäure auf die Werte  $p_H = 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0, 4,5, 4,0$  und  $3,5$  eingestellt. Außenflüssigkeit war  $n/10$ -Ammoniumnitratlösung.

Wir benutzten für diese Untersuchung Ammoniummolybdat, um die analytische Bestimmung von  $c_0$  und  $c_t$  möglichst einfach ausführen zu können; denn, sofern nur Ammoniumsalze vorhanden sind, kann der Gehalt der Lösung an Molybdänsäure ganz einfach durch Eindampfen einer gemessenen Flüssigkeitsmenge im Tiegel und Vertreiben der Ammoniumsalze durch schwaches Glühen, wobei Molybdänsäureanhydrit zurückbleibt, festgestellt werden.

Die Verwendung von Ammoniummolybdat zur Herstellung von Lösungen mit einem  $p_H < 3,5$  war nicht möglich, da sich unter diesen Bedingungen von  $p_H$  und Ammoniumionen-Konzentration schwerlösliche Salze aus der Lösung ausschieden. Wir benutzten daher zur Untersuchung der Lösungen mit den  $p_H$ -Werten  $3,0, 2,5, 2,0, 1,5$  und



1,0, nach dem Vorbilde JANDERS, Natriummolybdat<sup>1)</sup>, und zwar Lösungen, die in bezug auf dieses  $1/20$ -normal und in bezug auf Natriumnitrat  $1/2$ -normal waren, und die durch Zugabe von Salpetersäure auf den gewünschten  $p_H$ -Wert gebracht wurden. Außenflüssigkeit war in diesem Falle  $n/10$ -Natriumnitratlösung.

Die Dialysenkoeffizienten der Lösungen mit  $p_H$  8,0 bis 6,5 stellten sich sehr genau auf  $\lambda = 0,400 \pm 0,003$  ein. Unter Zugrundelegung des Ionengewichts des nicht aggregierten Molybdat-Ions  $\text{MoO}_4''\text{M} = 160$  ergibt sich hieraus  $K = 0,400 \cdot \sqrt{160} = 5,05$ .

Die Lösungen mit  $p_H$  6,0, 5,5 und 5,0 ergaben  $\lambda = 0,221 \pm 0,003$ , woraus sich unter Bezugnahme auf  $K = 5,05$  das Ionengewicht 522 berechnet. Die Abweichung von dem theoretischen Wert für ein Trimolybdat-Ion  $\text{Mo}_3\text{O}_{11}'''$ : 465 ist nicht unbeträchtlich. Interessanterweise liegt diese Abweichung vom theoretischen Wert in derselben Richtung wie diejenige, die auch G. JANDER in allerdings beträchtlich größerem Maße gefunden hat.

Beim Auflösen von Ammoniummolybdat in der ammoniumnitrat-haltigen Lösung stellte sich  $p_H$  von selbst auf 5,1 ein. Demnach sollte diese Lösung das Trimolybdat-Ion enthalten und einen etwa  $\lambda = 0,221$  entsprechenden Dialysenkoeffizienten finden lassen. In Wirklichkeit wurde aber der Dialysenkoeffizient 0,170 erhalten, aus dem sich ein Ionengewicht 882 ergibt, das also demjenigen des Hexamolybdat-Ions 913 nahekommt.<sup>2)</sup> Macht man aber eine solche Lösung mit einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks deutlich ammoniakalisch und stellt dann durch Zugabe von Salpetersäure auf den gewünschten  $p_H$ -Wert ein, so ergibt sich der oben angeführte Dialysenkoeffizient 0,221.

Aus der Untersuchung der Lösungen, deren  $p_H$  zwischen 4,5 und 2,0, diese Werte eingeschlossen, lag, ergab sich der Dialysenkoeffizient  $\lambda = 0,168 \pm 0,003$ , aus dem für das in der Lösung vorhandene Polymolybdat-Ion das Ionengewicht 904 folgt, das dem Ionengewicht 913 des Hexamolybdat-Ions  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}''''''$  sehr nahe kommt.

Die Lösungen mit dem  $p_H$  1,5 und 1,0 gaben die Dialysenkoeffizienten  $\lambda = 0,119$  und  $\lambda = 0,118$ , aus denen die Ionengewichte 1800 und 1830 zu berechnen sind, die dem Ionengewicht für eine Dodekamolybdänsäure  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}''''''''$ : 1815 sehr nahe kommen.

Es ist nicht unwichtig, noch darauf hinzuweisen, daß es für die Ermittlung des Ionengewichts aus dem Dialysenkoeffizienten (ver-

<sup>1)</sup> „Zur Analyse“.

<sup>2)</sup> Demnach scheint im Ammoniummolybdat die Molybdänsäure als Hexamolybdat vorzuliegen.

mutlich auch aus dem Diffusionskoeffizienten) ganz gleichgültig ist, ob von dem Ammoniumsalz oder dem Natriumsalz ausgegangen wird, sowie ob der Lösung als Elektrolyt Ammoniumnitrat oder Natriumnitrat zugesetzt wurde, in beiden Fällen werden, wenn nur die übrigen Bedingungen gleich gehalten werden, dieselben Dialysenkoeffizienten und damit auch dieselben Ionengewichte gefunden. Dies geht auch aus dem verhältnismäßig guten Übereinstimmen der K-Werte für Wolframat- und Molybdat-Ion hervor.

Die Übergänge der Polymolybdat-Ionen wurden durch Eingabelung noch etwas näher ermittelt. Das einfache Molybdat-Ion geht bei  $p_H 6,2 \pm 0,1$  in Trimolybdat-Ion über, dieses bei  $p_H 4,7 \pm 0,15$  in Hexamolybdat-Ion, dieses bei  $p_H 1,8 \pm 0,2$  in Dodekamolybdat-Ion.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

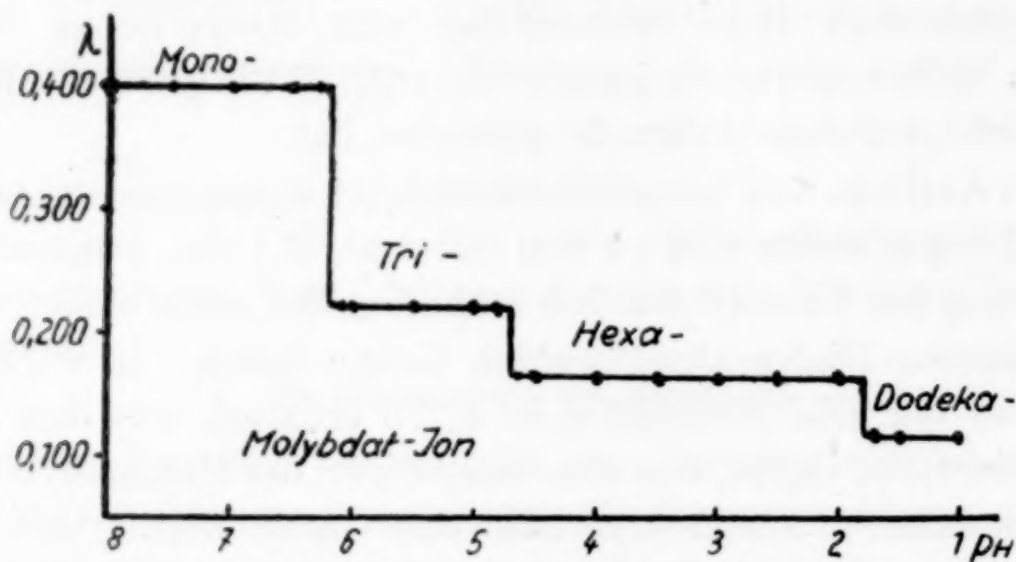


Fig. 2.  $\lambda_{\text{Molybdat-Ion}}$  in Abhängigkeit von  $p_H$

Aus diesen Versuchen, deren Resultate weitgehend übereinstimmen mit den von G. JANDER<sup>1)</sup> gefundenen, geht nun eindeutig hervor, daß die Dialysenmethode für die Bestimmung des Aggregationsgrades von Polysäure-Ionen und für die Bestimmung des Ionengewichts sich ganz besonders gut eignet. Sie hat gegenüber der bisher für solche Untersuchungen meist angewandten Methode der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei freier Diffusion den großen Vorteil der viel einfacheren experimentellen Ausführbarkeit und außerdem des viel geringeren Zeitaufwandes, da der Dialysenkoeffizient in einem sehr kleinen Bruchteil der für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten erforderlichen Zeit bestimmt werden kann. Das Verhältnis ist etwa 1 zu 200 bis 400 Stunden.

<sup>1)</sup> G. JANDER, l. c.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1930.



## Zur Kenntnis des Systems Elektrolyt-Wasser

### Die Verteilung der Ionen eines Salzpaares bei der Diffusion durch eine Membran

Von H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER

Mit 2 Figuren im Text

Dialysiert man einen binären, der Hydrolyse nicht unterworfenen Elektrolyten unter solchen Bedingungen, daß die Dialyse nach dem Abklingungsgesetz  $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$  verläuft<sup>1)</sup>, so kommt, da aus elektrostatischen Gründen Kationen und Anionen nur in äquivalenten Mengen durch die Membran diffundieren können, der Dialysenverlauf für beide Ionen durch eine und dieselbe geradlinige  $\log c_t/t$ -Kurve zum Ausdruck.

Läßt man aber ein Salzpaar aus einer Lösung durch eine Membran in das reine Lösungsmittel diffundieren, so müssen zwar auch in diesem Falle stets äquivalente Mengen von Kationen und Anionen die Membran passieren, damit die Elektroneutralität der Lösung erhalten bleibt; aber es besteht die Möglichkeit, da jedes Kation zwei Arten von Anionen und jedes Anion zwei Arten von Kationen für die Diffusion zur Auswahl hat, daß entweder jede Art der beiden Kationen jeweils nur mit einer der beiden zur Verfügung stehenden Anionenarten gemeinsam durch die Membran wandert, oder — und dies wird in den meisten Fällen die Regel sein — daß jede Art der Ionen des einen Ladungssinnes z. T. mit der einen, z. T. mit der anderen Art der Ionen des entgegengesetzten Ladungssinnes diffundiert.

Wie aus den inzwischen ausgeführten Versuchen hervorgeht, erfolgt bei der Diffusion durch eine Membran — und das gleiche muß auch für die freie Diffusion gelten — sofern vier oder mehr verschiedenartige Ionen vorhanden sind, stets eine Verteilung dieser Ionen in dem Sinne, daß unter Erhaltung der Elektroneutralität das schneller wandernde Kation vorzugsweise auch mit dem schneller wandernden Anion und das langsamer wandernde Kation hauptsächlich mit dem langsamer wandernden Anion diffundiert. Da die Diffusionsgeschwin-

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 145; H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 97.

digkeit eines Ions im wesentlichen von der Größe der Wasserhülle um dieses Ion abhängig ist, die Größe der Wasserhülle wiederum mit der Größe des elektrischen Feldes an der Oberfläche des betreffenden Ions im Zusammenhang steht, kann man auch sagen, daß diejenigen entgegengesetzt geladenen Ionen sich für die gemeinsame Diffusion gegenseitig bevorzugen, deren elektrische Felder an der Ionenoberfläche der Größe nach einander am nächsten sind. Es wird also bei der Diffusion bzw. der Diffusion durch eine Membran eine gegenseitige Bevorzugung zwischen Ionen bei der Auswahl aus mehreren für die Diffusion zur Verfügung stehenden Ionen festzustellen sein.

Die den Verlauf der Dialyse der einzelnen Ionen eines Salzpaares wiedergebenden  $\log c_i/t$ -Kurven sind demnach für je ein Kation und Anion nicht gleich, sondern man erhält vier verschiedene geradlinig verlaufende  $\log c_i/t$ -Kurven.

Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu erhalten, wurden folgende zwei Versuche vorläufig orientierenden Charakters, denen demnächst eine größere Zahl von Untersuchungen folgen soll, ausgeführt. Es wurde der Dialysenverlauf der beiden Salzpaare LiCl/KJ und LiCl/K<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> in bezug auf alle vier Ionen festgestellt.

Da für die Bestimmung der Konzentration an jedem der vier Ionen jeweils eine große Flüssigkeitsmenge benötigt wurde und da der Verlauf der Dialyse für die Dauer von 6 bzw. 3 Stunden beobachtet werden sollte, wurden für das erste Salzpaar sechs Dialysen und zwar jeweils 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Stunden lang, und für das zweite Salzpaar vier Dialysen und zwar 1, 2, 2,5 und 3 Stunden ausgeführt. Nach deren Beendigung wurde die Konzentration des Dialysatorinhalts in bezug auf die verschiedenen Ionen bestimmt.

#### **1. Der Verlauf der Dialysen einer n/10-LiCl- und n/10-KJ-Lösung sowie einer in bezug auf beide Stoffe 1/10-normalen Lösung**

Für diese Untersuchung wurde als Membran das „Pergamentpapier zur Dialyse C 155:100“ von SCHLEICHER und SCHÜLL verwendet. Die Versuche wurden bei 18° C und unter Einhaltung der spezifischen Oberfläche  $F = 1$  ausgeführt. Außenwasser: 18 Liter.

Die Dialysen der n/10-LiCl- und der n/10-KJ-Lösung ergaben die Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{\text{LiCl}} = 0,165$  und  $\lambda_{\text{KJ}} = 0,274$ . Beide  $\log c_i/t$ -Geraden sind in die Fig. 1 eingetragen. Der Verlauf des sechs Dialysen der in bezug auf LiCl und KJ 1/10-normalen Lösung wurde durch die potentiometrische Bestimmung von J' und Cl' mit Hilfe einer n/10-Silbernitratlösung und durch die Bestimmung von K' durch Fällung



als Kaliumperchlorat verfolgt.  $\text{Li}^+$  wurde als Differenz aus der Summe der Anionen-Äquivalente und dem Äquivalent an Kalium-Ion berechnet. Zur Kontrolle wurde  $\text{Li}^+$  gelegentlich auch indirekt aus der Summe der Alkalisulfate und den erwähnten übrigen Bestimmungen ermittelt.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß nun jedes Ion seinen eigenen Dialysenkoeffizienten hat. Es wurden erhalten  $\lambda_K = 0,301$ ;

$\lambda_{\text{Li}} = 0,142$ ;  $\lambda_J = 0,219$ ;

$\lambda_{\text{Cl}} = 0,205$ . Die den Ver-

lauf der Dialyse der vier Ionen wiedergebenden  $\log c_i/t$ -Geraden sind in die Fig. 1 eingetragen.

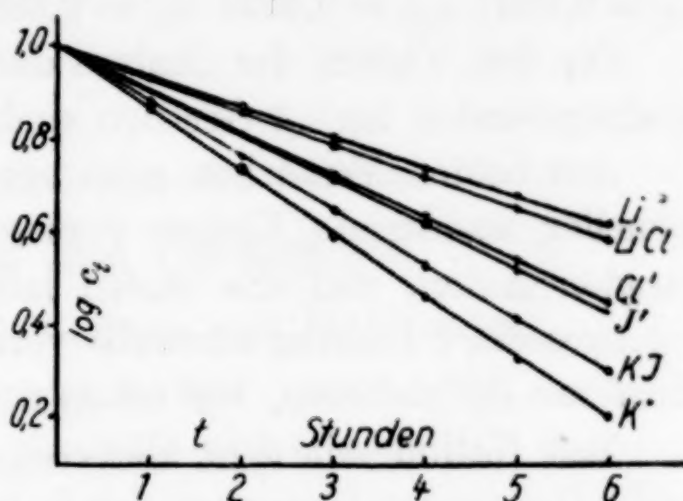


Fig. 1. Verlauf der Dialysen einer n/10-LiCl- und einer n/10-KJ-Lösung sowie einer in bezug auf LiCl und KJ 1/10 n-Lösung

## 2. Der Verlauf der Dialysen einer n/10-LiCl- und einer n/10- $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung sowie einer in bezug auf beide Stoffe 1/10-normalen Lösung

Als Membran wurde Cellophan, Qual. 300, von Kalle & Co. benutzt. Versuchstemperatur:  $18^\circ\text{C}$ ; spezifische Oberfläche  $F = 1$ ; Außenwasser: 18 Liter.

Aus den Dialysen der n/10-LiCl- und der n/10- $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösungen ergaben sich die Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{\text{LiCl}} = 0,739$ ;  $\lambda_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,574$ . Die den Dialysenverlauf beider Lösungen wiedergebenden  $\log c_i/t$ -Geraden sind in Fig. 2 eingetragen. Der Verlauf der vier Dialysen der in bezug auf LiCl und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1/10-normalen Lösungen wurde durch die gewichtsanalytische Bestimmung von  $\text{Cl}^-$  als  $\text{AgCl}$ , von  $\text{SO}_4^{2-}$  als  $\text{BaSO}_4$ , von  $\text{K}^+$  als  $\text{KClO}_4$  und von  $\text{Li}^+$  (aus der Summe der Alkalisulfate und den übrigen Daten indirekt bestimmt) verfolgt. Die Analysen waren richtig, wenn die Summe

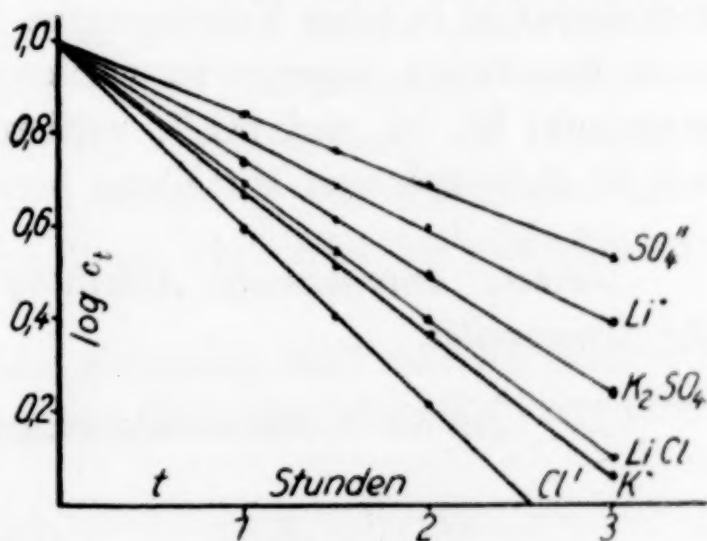


Fig. 2. Verlauf der Dialysen einer n/10-LiCl- und einer n/10- $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung sowie einer in bezug auf LiCl und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1/10 n-Lösung

der Kationen-Äquivalente gleich der Summe der Anionen-Äquivalente war. Es ergaben sich folgende vier Dialysenkoeffizienten:  $\lambda_K = 0,728$ ;  $\lambda_{Li} = 0,409$ ;  $\lambda_{Cl} = 0,882$ ;  $\lambda_{SO_4} = 0,361$ .

Die den Verlauf der Dialyse der einzelnen Ionen des Salzpaares wiedergebenden  $\log c/t$ -Geraden sind in Fig. 2 eingetragen.

Aus beiden Versuchen geht hervor, daß tatsächlich jeweils das schneller wandernde Kation vorzugsweise mit dem schneller wandernden Anion, und die beiden langsamer wandernden Ionen entgegengesetzter Ladung ebenfalls vorzugsweise miteinander durch die Membran diffundieren, wie schon a priori angenommen wurde.

Das Kation mit dem kleineren elektrischen Feld an der Oberfläche (bei beiden Versuchen das Kalium-Ion) wandert also im wesentlichen mit dem der beiden Anionen, das ebenfalls das kleinere elektrische Feld an der Oberfläche aufweist, beim ersten Versuch also mit Jod-Ion, beim zweiten Versuch mit Chlor-Ion. Das Kation mit dem größeren elektrischen Feld an der Oberfläche (in beiden Versuchen das Lithium-Ion) wandert hauptsächlich mit dem der beiden Anionen, das das relativ größere elektrische Feld an der Oberfläche aufzuweisen hat, also im ersten Versuch mit Chlor-Ion, im zweiten Versuch mit Sulfat-Ion.

Über den Grad der Verteilung zweier Ionen auf zwei entgegengesetzt geladene Ionen bei der Diffusion durch eine Membran bzw. bei der freien Diffusion, welcher sich durch vergleichende Messungen an Systemen von vier verschiedenen Ionen bestimmen läßt, von denen in je einer Versuchsreihe drei Ionen stets gleich zu halten sind, das vierte dagegen zu variieren ist, etwa nach dem Beispiel: konstant:  $K^+$ ,  $Li^+$  und  $SO_4^{--}$ , variierend:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$  usw., soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

*Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1930.

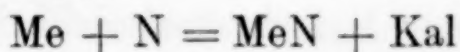


**Über die Bildungswärmen der Nitride. I.****Mangannitrid und Chromnitrid**

Von B. NEUMANN, C. KRÖGER und H. HAEBLER

Mit 3 Figuren im Text

Bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus technisch-katalytischer Prozesse haben wir die Beobachtung machen müssen, daß in der Literatur Angaben über die Bildungswärmen der Nitride, die zur theoretischen Behandlung z. B. der Vorgänge bei der Ammoniaksynthese notwendig sind, äußerst dürftig sind. Wir haben deshalb begonnen, systematisch die Bildungswärme verschiedener Metallnitride zu studieren und diese Größe, wenn möglich, auf verschiedenem Wege, nämlich direkt durch Messung der Wärmetönung der Reaktion



oder indirekt durch Bestimmung der Lösungswärme, der Verbrennungswärme usw. zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit ist die erste einer Reihe ähnlicher Untersuchungen.

Stickstoff reagiert im allgemeinen mit Metallen so träge, daß erst bei höheren Temperaturen und bei längerer Dauer eine vollständige Nitrierung des Metalles erreicht wird. Die Reaktion verläuft zwar in den meisten Fällen mit positiver Wärmetönung, die Hemmungen bei der direkten Vereinigung von Stickstoff und Metall sind aber so groß, daß der direkten Bestimmung erhebliche Schwierigkeiten erwachsen.

Die bisher bekannten Bildungswärmen sind deshalb größtenteils auf dem Wege über die Lösungswärmen der Nitride in verdünnten Säuren ermittelt worden.

$$\text{Li}_3\text{N} = 49500 \text{ cal.}^1)$$

$$\text{Mg}_3\text{N}_2 = 119700 \text{ cal.}^3)$$

$$\text{Fe}_2\text{N} = 3000 \text{ cal.}^4)$$

$$\text{Ca}_3\text{N}_2 = 111300 \text{ cal.}^2)$$

$$\text{Sr}_3\text{N}_2 = 95400 \text{ cal.}$$

$$\text{Ba}_3\text{N}_2 = 93900 \text{ cal.}$$

<sup>1)</sup> GUNTZ, Compt. rend. 123 (1896), 995; 140 (1905), 863.

<sup>2)</sup> GUNTZ u. BASSET, Journ. chim. physique 4 (1906), 1; GUNTZ u. BENOIT, Ann. chim. phys. 20 (1923), 1.

<sup>3)</sup> MATIGNON, Compt. rend. 154 (1912), 1351.

<sup>4)</sup> FOWLER u. HARTOG, Journ. chem. Soc. 79 (1901), 299.

Eine andere indirekte Methode, nämlich die Verbrennung des Nitrides in der Bombe mit Sauerstoff unter Druck, ist von FICHTER und JENNY<sup>1)</sup> bei der Bestimmung der Bildungswärme des Aluminiumnitrides (60000 cal.) angewandt worden. Dabei wurde, um eine möglichst vollständige Verbrennung zu Oxyd zu erreichen, Benzoësäure als Heizsubstanz zugemischt. Nach FRANKENBURGER, ANDRUSSOW und DÜRR<sup>2)</sup> beträgt die durch Verbrennung bestimmte Bildungswärme des  $\text{Li}_3(\text{FeN}_2)$   $22,6 \pm 2,3$  cal.

Die Bildungswärme der Nitride läßt sich schließlich auch aus ihren Dissoziationsdrucken bei höheren Temperaturen nach der NERNST'schen Gleichung errechnen, wie das R. LORENZ und WOLCOOK<sup>3)</sup> für das Bornitrid (45000 cal bei  $1745^\circ$ ), ebenso STADE und HIGSON<sup>4)</sup> für Vanadium- und Tantalnitrid (78000 bzw. 79000 cal) gezeigt haben.

Die direkte Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion  $\text{Me} + \text{N} = \text{MeN}$  war bisher noch bei keinem Metall durchgeführt worden. Die Bestimmung gelang dadurch, daß das zu nitrierende Metall in einem kleinen Platinbecherchen, welches in einem kleinen elektrischen Öfchen durch eine bekannte Heizenergie auf bestimmte Temperatur gebracht werden konnte, in einer Kalorimeterbombe in einer Stickstoffatmosphäre unter Druck erhitzt wurde. Hierdurch wurde erreicht, daß sich die Reaktion bei Temperaturen vollzieht, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit für eine möglichst weitgehende Nitrierung groß genug ist.

In ähnlicher Weise ist von KRAUSE und YEE<sup>5)</sup> und von FRANCK und HOCHWALD<sup>6)</sup> die Nitrierungswärme des Calciumcarbides bestimmt worden.

Durch Vorversuche hat sich ergeben, daß sich in unserem Öfchen die Metalle Chrom, Mangan, Uran, Cer (Thor, Lanthan) beim Erhitzen bis  $900^\circ$  in der kurzen Zeit von 1 Minute und 45 Sekunden direkt nitrieren lassen, andere Metalle aber nur mit gewissen Zusätzen oder durch Umsatz mit  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  bzw.  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Nachstehend soll nun die Anwendung dieser Methode der direkten Nitrierung für die Metalle Mangan und Chrom besprochen werden.

<sup>1)</sup> FICHTER u. JENNY, *Helv. Chim. Acta.* **5** (1924), 448.

<sup>2)</sup> FRANKENBURGER, ANDRUSSOW u. DÜRR, *Z. Elektrochem.* **34** (1928), 632.

<sup>3)</sup> R. LORENZ u. WOLCOOK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **176** (1928), 289.

<sup>4)</sup> STADE u. HIGSON, *Journ. chem. Soc. London* **115** (1919), 215.

<sup>5)</sup> KRAUSE u. YEE, *J. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 1358.

<sup>6)</sup> FRANCK u. HOCHWALD, *Z. Elektrochem.* **31** (1925), 581.



## Kalorimeter und Arbeitsweise

Das zu verwendende kleine elektrische Öfchen mußte so eingerichtet sein, daß das Verhältnis der durch die Heizung entwickelten Wärmemenge zu der bei der Reaktion entstehenden nicht gar zu ungünstig wird. Sehr bewährt hat sich in dieser Beziehung die in Fig. 1 wiedergegebene Einrichtung. In einem Verbrennungsschälchen aus Porzellan wurde in einer Chamottemasse ringförmig eine Spirale eines Platindrahtes von 0,15 mm eingebettet. In der Mitte der Chamottemasse wurde eine Öffnung freigelassen, in welche ein Platinbecherchen *c* eingepaßt war. Das Öfchen wurde an der Luft getrocknet und dann mehrere Stunden lang bei 400 und 800° gebrannt. Der Widerstand der Heizspirale betrug etwa 32 Ohm. Die Enden des Heizdrahtes *a* und *b* waren an die Stromzuleitungen in dem Deckel einer Kalorimeterbombe aus V<sub>2</sub>A-Stahl angelötet. Bei Verwendung eines Heizstromes, dessen Spannung 160 Volt betrug, wurde im Öfchen nach 1 Minute 15 Sekunden 600—650°, nach 1 Minute 45 Sekunden 900° erreicht.

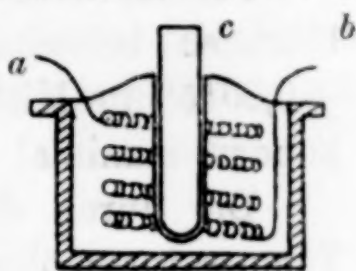


Fig. 1

Der Wasserwert des Kalorimeters ergab sich bei einer Füllung mit 2000 g Wasser beim Verbrennen von Benzoesäure zu 2402, von Naphthalin zu  $2403 \pm 1$ , von Hippursäure zu  $2401 \pm 2$ , von Paraffin (nach ROTH) zu  $2399,4 \pm 1,8$  und schließlich aus der elektrischen Eichung zu 2400 cal.

Der mittlere Wasserwert von  $2400 \pm 2$  cal. erhöht sich noch um den Wasserwert des kleinen Öfchens (Chamotte, Porzellan, Platin) um 2 cal auf  $W = 2402 \pm 2$  cal.

Die Bestimmung der Heizenergie durch Messung der Stromstärke und des Spannungsabfalles mit nachfolgendem Integrieren der erhaltenen Kurven durch Auswiegen ließ sich nicht durchführen, da sich hierbei häufig Differenzen von 10—100 cal auf 3000 cal Heizenergie ergaben. Ein Ersatz des Amperemeters durch ein Titrationskoulometer<sup>1)</sup> ergab keine besseren Resultate. Dagegen konnten, da keine Wattmesser zur Verfügung standen, durch experimentelle Festlegung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters beim Anlegen einer bestimmten Heizspannung (zwischen 156—164 Volt) gut zusammenstimmenden Werte erhalten werden. Während des Heizens wurden alle 15 Sekunden der Spannungsabfall  $V = 2V_1$  abgelesen und die erhaltene Temperaturerhöhung  $\Delta T_1$  in Abhängigkeit von der Summe

<sup>1)</sup> ROTH u. TROITZSCH, Z. Elektrochem. 36 (1930), 242.

dieser Spannungsdifferenzen  $V_1$  aufgetragen. Man erhält so Eichgeraden mit  $\sum_1^x V_1$  als Abszissen und  $\Delta T_1$  als Ordinaten, welche für das Öfchen dann ein für allemal festgelegt sind. Die Gleichung der Heizgeraden ist also  $\Delta T_1 = a \sum_1^x V_1 + b$ , wo  $a$  und  $b$  Ofenkonstanten sind.

Die Abweichungen der einzelnen Punkte von den Eichgeraden betrugen bei einer Heizzeit von 1 Minute 15 Sekunden maximal  $\pm 0,0015^\circ$ , im Mittel  $\pm 0,0005^\circ$ , bei einer Heizzeit von 1 Minute 45 Sekunden maximal  $\pm 0,005^\circ$ , die mittlere Abweichung ist  $+ 0,0003^\circ$ .

Die durch die Heizung bei den Nitrierungen hervorgerufene Temperaturerhöhung konnte nun stets nach der Summierung der abgelesenen Spannungen  $V_1$  einfach aus der Eichgeraden abgelesen werden und zwar mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001^\circ$ .

Zur Kontrolle der Arbeitsweise wurde die Bildungswärme des Magnesiumoxydes durch Erhitzung von Magnesiummetall im Sauerstoff unter Druck auf obige Weise bestimmt. Es ergaben sich dabei Werte, die nur um ein geringes höher lagen, als der von v. WARTENBERG bestimmte Wert.

Bei der direkten Nitrierung wurde es als ein sehr unangenehmer Mißstand empfunden, daß der gewöhnliche Bombenstickstoff etwa 0,5—1% Sauerstoff enthält, weil sich beim Erhitzen mit solchem Stickstoff neben dem Nitrid wechselnde Mengen von Oxyd bilden, deren analytische Bestimmung nicht immer mit der erforderlichen Genauigkeit durchführbar ist. Die Verwendung von reinem, sauerstofffreiem Stickstoff erwies sich als unumgänglich nötig. Hierdurch ergab sich weiter noch der Vorteil, daß die aufgenommenen Stickstoffmengen direkt durch Wägung mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Um die möglichst vollständige Befreiung des Stickstoffes von Sauerstoff zu erreichen, kann man eine der Sauerstoffmenge entsprechende Menge Wasserstoff in die Stickstoffbombe pressen und beide unter Druck über Kontaktmassen zu Wasser verbrennen (FRANCK und HOCHWALD<sup>1)</sup>). Bedeutend einfacher erwies sich die Beseitigung des Sauerstoffs durch Absorption mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: 25 cm<sup>3</sup> gesättigte Ammonkarbonatlösung, 25 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak, 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 g Ammonchlorid auf 300 g Kupfer und etwas Zinn, wie sie v. WARTENBERG<sup>2)</sup> angegeben hat.

<sup>1)</sup> FRANCK u. HOCHWALD, Z. Elektrochem. **31** (1925), 581.

<sup>2)</sup> v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **36** (1930), 296.



Hierbei erhält man einen mit Ammoniak und Wasserdampf vermischten Stickstoff, der in beistehend skizzierter Apparatur von diesen Begleitstoffen befreit wurde.

In eine 10 Liter fassende Stahlflasche *A* wurde nach dem Einbringen der entsprechenden Menge obiger Lösung Stickstoff mit einem Druck bis zu 150 Atm. hineingepreßt. Dann wurde die Bombe, um die Absorption zu beschleunigen, in liegender Stellung langsam rotiert (6 Stunden). Diese Durchmischung durch die Rotation muß in der ersten Zeit nach der Füllung öfter unterbrochen werden, weil sich der Bombeninhalte durch die anfangs sehr heftige Absorption zu stark

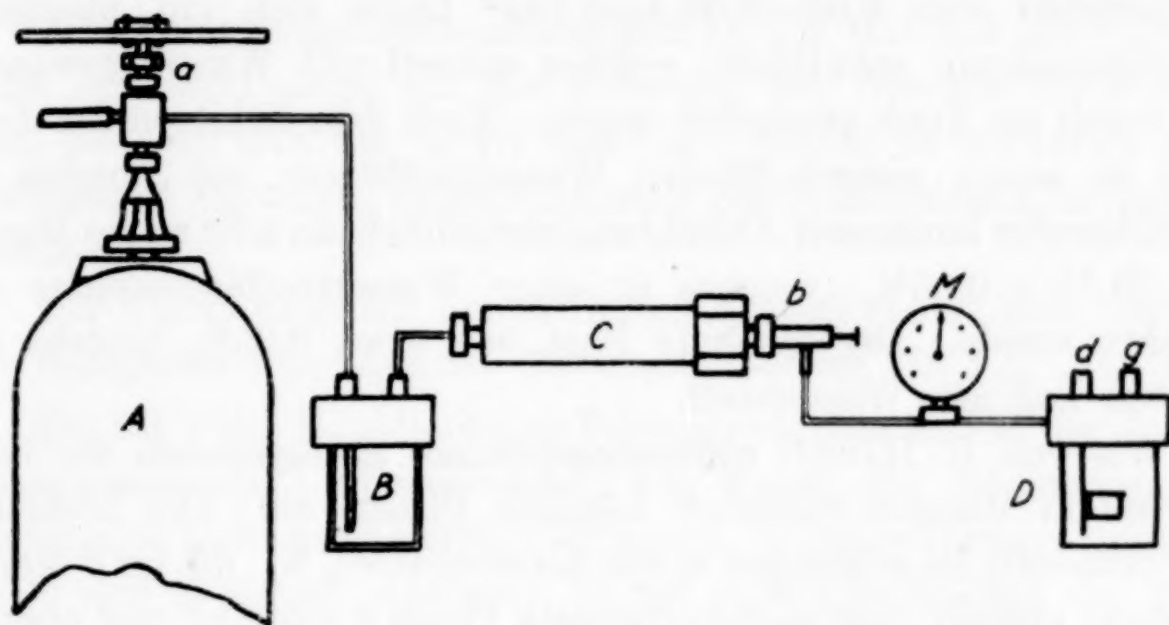


Fig. 2

erwärmt. An die Bombe *A* schloß sich zur Weiterreinigung des Gases zunächst eine kleinere, innen ausgebleite und mit Schwefelsäure beschickte Bombe *B*, an diese ein als Trockenrohr dienender, dickwandiger Stahlzylinder *C*, welcher durch Drahtnetze in mehrere Kammern geteilt war, welche nacheinander Glaswolle, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd enthielten. Die Füllung der Kalorimeterbombe *D*, welche schon vorher mit dem 99%igen Stickstoff ausgespült war, mit reinem Stickstoff geschah in der Weise, daß man zuerst 10—20 Minuten lang reinen Stickstoff langsam hindurchleitete, dann das Bombenventil *g* schloß und durch Einstellung der Feinreguliertventile *a* und *b* den Druck langsam bis auf 25 Atm. steigerte. War die Bombe *D* gefüllt, so wurden die Ventile *d* und *b*, dann auch *a* geschlossen, so daß nach Entfernung der Bombe *B* das Manometer *M* entlastet war.

Bei jeder neuen Füllung der Bombe *A* mit Stickstoff wurden auch die Absorptions- und Trockenmittel erneuert.

In oben beschriebener Weise konnte die Kalorimeterbombe bis zu einem Druck von 50 Atm. mit reinem Stickstoff gefüllt werden. Sauerstoff ließ sich in diesen Stickstofffüllungen nicht mehr nachweisen.

#### Mangannitrid

Zur Nitrierung wurde ein reines, pyrophores Mangan verwendet, welches durch Elektrolyse einer gesättigten Manganchlorürlösung erhalten wurde. Als Anode diente ein Graphitstab, als Kathode Quecksilber; Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt. Nach 1½stündigem Elektrolysieren bei einer kathodischen Stromdichte von 0,05—0,08 Amp./cm<sup>2</sup> hatte sich ein plastisches Manganamalgam entwickelt, welches schnell mit Wasser gewaschen und durch ein Tuch abgepreßt wurde. Nach dem Erhitzen des Amalgams in einem sauerstofffreien Wasserstoffstrom auf Rotglut mit nachfolgender langsamer Abkühlung hinterblieb ein sehr reines Mangan von  $99,75 \pm 0,05\%$ , welches in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Der fehlende Rest von etwa 0,25% besteht zum größten Teil aus Wasserstoff.

Wie von G. HÄGG<sup>1)</sup> röntgenographisch nachgewiesen ist, treten im System Mangan-Stickstoff folgende Phasen auf: Die Löslichkeit des Stickstoffs im  $\alpha$ -Mangan reicht bis etwa 0,5% N<sub>2</sub>, die im  $\beta$ -Mangan ist etwas größer. Die stickstoffärmste Phase  $\delta$  existiert nur oberhalb 500° und wird bei etwa 2,0% N<sub>2</sub> homogen. Die nächst höhere Nitridphase  $\epsilon$  ist unterhalb 400° zwischen 6 und 6,5% N<sub>2</sub> homogen, oberhalb 400° im Gebiet zwischen 3,4—6,5%. Die  $\zeta$ -Phase reicht von 9,2 bis 11,9% N<sub>2</sub>. Die stickstoffreichste Phase  $\eta$  beginnt bei 13,5% N<sub>2</sub>. Die stickstoffreichste Homogenitätsgrenze der  $\epsilon$ -Phase (bei 6,5%) entspricht in der Zusammensetzung etwa Mn<sub>4</sub>N, die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der  $\zeta$ - und  $\eta$ -Phase bei 9,2 bzw. 13,5% N<sub>2</sub> entsprechen der Formel Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (9,26% N<sub>2</sub>) und Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (14,54% N<sub>2</sub>); jedoch war bei sämtlichen Phasen eine regelmäßige Lagerung der Atome nicht nachweisbar.

Nach G. VALENSI<sup>2)</sup> nimmt die Stickstoffaufnahme des Mangans mit steigender Temperatur ab, nämlich von 13,3% bei 390° auf 6,0% bei 1050°. Nach DUPARC, WENGER und CIMERMANN<sup>3)</sup> geht die Stickstoffbindung bei 700—780° durch ein Maximum von 7,08%. Mit steigendem Druck erhöht sich die aufgenommene Stickstoffmenge auf

<sup>1)</sup> G. HÄGG, Z. phys. Chem. 4 (1929), 346.

<sup>2)</sup> G. VALENSI, Journ. chim. physique 26 (1929), 152, 202.

<sup>3)</sup> DUPARC, WENGER u. CIMERMANN, Helv. Chim. Acta 12 (1928), 806.



9,46% bei 60 Atm. Die Zunahme zwischen 1 und 10 Atm. ist jedoch gering.

Bei unseren Versuchen ergaben sich bei der Nitrierung in der Kalorimeterbombe bei 500—600° und bei 900—1000° folgende Prozentgehalte an Stickstoff im Reaktionsprodukt:

$t^{\circ} = 500-600^{\circ}$	{	P = 25 atm.	N <sub>2</sub> = 8,85%
		25	8,94
		16	8,27
		25	8,90
$t^{\circ} = 900-1000^{\circ}$	{	25	7,13
		10	8,45—9,05

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sich die aufgenommene Stickstoffmenge mit der Änderung des Druckes kaum ändert, auch bewegen sich die in der Zeit von 1 Minute 45 Sekunden und in 1 Minute 15 Sekunden aufgenommenen Stickstoffmengen in denselben Grenzen.

Der Stickstoffgehalt der nitrierten Proben nähert sich stark dem des Mangannitrides von der Zusammensetzung  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ .

Die für 1 Mol  $\text{N}_2$  gefundenen Bildungswärmen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. (Vorversuche, bei denen die Bestimmung der Heizenergie nicht ganz sicher war, hatten Bildungswärmen von 65490, 51530 und 50360 cal ergeben.) In den einzelnen Spalten der Tabelle sind angegeben: Die eingewogenen Manganmengen  $G$  in Gramm, die aufgenommenen Stickstoffmengen  $g$  in Gramm, die gemessene Temperaturerhöhung  $\Delta T$ , das  $\Delta T_1$  der Eichgeraden, und die Differenz, das  $\Delta t$  für die aufgenommene Stickstoffmenge. Die nächste Spalte gibt die durch die Reaktion entwickelten Kalorien  $q_1 = \Delta t \cdot W$ .

Da die ersten drei Versuche noch mit sauerstoffhaltigem Stickstoff ausgeführt sind, so sind bei ihnen noch angegeben: die gebildeten Oxydmengen, diese als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  berechnet, und die dadurch entwickelten Kalorien  $q_2$ .

Die letzte Spalte enthält die sich ergebende Bildungswärme  $Q$ /Mol  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ .

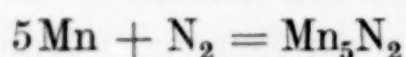
Tabelle 1

Nr.	$G$	$g_{\text{N}_2}$	$\Delta T$	$\Delta T_1$	$\Delta t$	$q_1$	$g_{\text{O}_2}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$q_2$	$q_1$ korrr.	$Q$
1	0,8264	0,0802	1,276	1,204	0,072	172,94	0,0024	0,0086	12,2	160,74	56280
2	0,8451	0,0821	1,152	1,083	0,069	165,74	0,0025	0,0098	12,7	153,04	52230
3	0,8360	0,0821	1,271	1,201	0,070	168,14	0,0016	0,0041	5,9	162,24	55370
4	0,8677	0,0783	1,279	1,212	0,067	160,93	(W = 2402,3)				57582
5	0,7002	0,0684	1,325	1,267	0,058	139,33					57180
6	0,7423	0,0569	1,119	1,071	0,048	115,31					56775

Der Stickstoffgehalt der oxydhaltigen Proben wurde nach KJELDAHL ermittelt und die Differenz gegenüber der Gewichtszunahme als Sauerstoff verrechnet. Etwa 3—4% des Mangans bleiben so ungebunden zurück. Wegen der großen Wärmetönung der Reaktion:  $3\text{Mn} + 2\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 343,8 \text{ cal}^1)$  beeinflussen schon kleine Analysenfehler das Ergebnis merklich. Durch Verwendung von reinem Stickstoff ist diese Fehlerquelle ausgeschaltet worden.

Da die  $\Delta T_1$ -Werte eine mittlere Genauigkeit von  $\pm 0,0005$  haben, die sich auch auf den Differenzwert  $\Delta t$  überträgt, so ergibt sich die Fehlergrenze für die einzelne Bestimmung zu  $\pm 300$ — $600 \text{ cal}$ , je nach Einwaage.

Als Mittelwert der Wärmetönung der Reaktion



ergibt sich aus allen Versuchen der Wert von  $55900 \text{ cal}$ , aus den genaueren Versuchen 4—6:  $57180 \pm 400 \text{ cal}$ .

#### Die Verbrennung von stickstoffhaltigem Mangan in der Kalorimeterbombe unter Druck<sup>2)</sup>

Die Bildungswärme der Mangannitride läßt sich auch aus der Differenz folgender thermochemischer Gleichungen bestimmen:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ g Mn} + \text{O}_2 & = & \text{Manganoxyd} + Q_1 \\ (1 + x) \text{ g Mangannitrid} + \text{O}_2 & = & \text{Manganoxyd} + x \text{ g N}_2 + Q_2 \\ \hline 1 \text{ g Mn} + x \text{ g N}_2 & = & (1 + x) \text{ g Nitrid} + (Q_1 - Q_2) \text{ cal.} \end{array}$$

Die Bindungswärme pro Mol Stickstoff ist dann gleich

$$\frac{Q_1 - Q_2}{x} \cdot 28 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme des Manganoxys ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ist von W. ROTH<sup>3)</sup> zu  $342000 \text{ cal}$  bestimmt worden, während ältere Messungen von LE CHATELIER<sup>4)</sup>, RUFF und GERSTEN<sup>5)</sup> nur  $329$  bzw.  $328 \text{ cal}$  ergaben. Bei der Verbrennung des Mangans in der Kalorimeterbombe entsteht neben  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auch noch  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , selbst wenn man durch Hinzufügen von Heizsubstanzen die Verbrennungstemperatur erhöht. Ebenso

<sup>1)</sup> In der Berechnung von  $q_2$  in Tabelle 1 ist für die Wärmetönung  $325 \text{ cal}$  eingesetzt, da die Oxydation nicht quantitativ bis zum  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  verlief.

<sup>2)</sup> Diese Versuche sind von Herrn Dipl.-Ing. H. JÜTTNER ausgeführt worden.

<sup>3)</sup> W. ROTH, Z. angew. Chemie **42** (1929), 983.

<sup>4)</sup> LE CHATELIER, Compt. rend. **122** (1896), 81.

<sup>5)</sup> RUFF u. GERSTEN, Ber. **46** (1913), 401.



entsteht beim Verbrennen des Mangannitrides neben  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  noch niederes Oxyd. Wenn immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird, so müßte das Verhältnis von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}$  im Verbrennungsprodukt immer das gleiche sein. Nachträgliche Untersuchung ergab auch, daß der  $\text{MnO}$ -Gehalt der verbrannten Produkte in den meisten Fällen ungefähr derselbe war. Damit erübrigt sich eine Umrechnung der Verbrennungswärme des Mangans zu reinem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf Grund der Analyse des Verbrennungsproduktes. Es können in den obigen Gleichungen also direkt die kalorimetrisch gemessenen Wärmemengen pro Gramm Mangan bzw. für  $1 + x$  g Nitrid eingesetzt werden, wo  $x$  die einem Gramm Mangan entsprechende Menge Stickstoff ist, entsprechend der Zusammensetzung des nitrierten Produkts.

Unter diesen Bedingungen wurde zuerst die Verbrennungswärme von pyrophorem Mangan zu einem Oxydgemisch bestimmt und im Mittel von 10 Bestimmungen zu 1845,4 cal pro Gramm gefunden. Die Verbrennung erfolgte in einem mit gebrannter Magnesia ausgekleideten Quarzschälchen bei 25 atm. Sauerstoffdruck. Zur Zündung diente ein Nickeldraht bestimmter Länge, als Heizsubstanz flüssiges Paraffin (0,24 g) nach W. ROTH.

Beim Erhitzen von Manganamalgam im Stickstoffstrom auf 600—700° resultiert ein Produkt mit 5,1% Stickstoff. 1 g Mangan dieses nitrierten Produktes entspricht also 0,0537 g Stickstoff.

Die Verbrennung dieses nitrierten Mangans in der Sauerstoffbombe unter gleichen Bedingungen ergab als Mittel aus 10 Versuchen 1725,5 cal.

Die Differenz  $Q_1 - Q_2$  beträgt also 119,9 cal., welche bei der Aufnahme von 0,0537 g  $\text{N}_2$  im Mangan entstehen. Die Bindungswärme von 28 g Stickstoff durch Mangan ist dann 
$$= \frac{119,9}{0,0537} \cdot 28 \text{ cal.} = 62400 \text{ cal./Mol } \text{N}_2.$$

Dieser Wert stimmt noch ziemlich gut mit dem durch die direkte Nitrierung ermittelten Wert von 57180 cal, wenn man bedenkt, daß diese Vereinfachung der Bestimmung nicht dieselbe große Genauigkeit besitzen kann, wie die vorher beschriebene Methode.

#### Chromnitrid

Zur Nitrierung wurden zwei verschiedene Chromsorten verwendet: 1. Stücke von Elektrolytchrom, hergestellt nach dem von dem einen von uns (NEUMANN) früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup>, von

<sup>1)</sup> B. NEUMANN, Z. Elektrochem. 7 (1901), 656.

99,71  $\pm$  0,09% Reinheit, welches für die Nitrierung ganz fein zerpulvert wurde, und 2. ein aus Chromamalgam hergestelltes pyrophores Chrom von 99,2—99,6% Reinheit, mit 0,4—0,8% Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen des Chroms im Sauerstoffstrom bestimmt.

Der Elektrolyt zur Darstellung des Chromamalgams<sup>1)</sup> bestand aus einer Lösung von 100 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$ , 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 750 cm<sup>3</sup> Wasser. Die kathodische Stromdichte betrug 3 Amp./cm<sup>2</sup> bei 40°. Als Elektrolysiergefäß wurde ein Glastrichter verwendet, der von außen gekühlt war, und in dessen Halse (1,4 cm Durchmesser) sich das als Kathode dienende Quecksilber befand. Ein Graphitstab, umgeben von einem Diaphragma diente als Anode. Der Anodenraum war verschlossen, um das entstehende Chlor absaugen zu können. Hierdurch wurde sowohl eine Verunreinigung des Quecksilbers, wie die Vermischung des von der Kathode aufsteigenden Wasserstoffs mit dem anodischen Chlor, und damit eine Explosionsmöglichkeit des event. entstehenden Chlorknallgases vermieden.

Das in 3—4 Stunden entstandene Chromamalgam wurde wie das Mangan schnell gewaschen, durch ein Tuch gepreßt und das Quecksilber im sauerstofffreien Wasserstoffstrom bei Rotglut abdestilliert.

Das System Chrom—Stickstoff ist von R. BLIX<sup>2)</sup> röntgenographisch untersucht worden. Die Löslichkeit des Stickstoffs in der  $\alpha$ -Chromphase ist sehr gering. Das Homogenitätsgebiet der  $\beta$ -Phase mit der Sättigungsgrenze von 11% Stickstoff liegt unterhalb der der Formel  $\text{Cr}_2\text{N}$  entsprechenden Stickstoffkonzentration von 11,85%. Eine regelmäßige Gruppierung der eingelagerten Stickstoffatome konnte nicht nachgewiesen werden. Die  $\gamma$ -Phase besitzt die Zusammensetzung  $\text{CrN}$  mit 21,7%  $\text{N}_2$ .

Aus den von VALENSI bestimmten Isothermen des Systems  $\text{Cr-N}_2$  folgt, wie TAMMANN<sup>3)</sup> zeigen konnte, daß unterhalb 950° die Chrom-Stickstoffmischkristalle in zwei feste Phasen zerfallen, deren Zusammensetzung mit fallender Temperatur sich immer mehr der von  $\text{Cr}_2\text{N}$  und  $\text{CrN}$  nähert.

DUPARC, WENGER und SCHUSSELÉ<sup>4)</sup> fanden die maximale Stickstoffabsorption des Chroms bei 800° zu etwa 12% nach 2stündigem Erhitzen. Mit steigendem Druck nahm die aufgenommene Menge etwas zu.

<sup>1)</sup> Vgl. VALENSI, l. c.

<sup>2)</sup> R. BLIX, Z. phys. Chem. **3** (1929), 229.

<sup>3)</sup> TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 896.

<sup>4)</sup> DUPARC, WENGER u. SCHUSSELÉ, Helv. Chim. Acta **13** (1930), 917.



Wir erhielten bei unseren Nitrierungsversuchen in der Kalorimeterbombe bei 25 atm. Druck bei etwa 600° nach 1 Min. 15 Sek. eine Stickstoffaufnahme von nur 0,65%, bei etwa 900°, aber nach 1 Min. 45 Sek. eine solche von 15,0—24,0 g N<sub>2</sub> auf 100 g Chrom (auffällig war, daß die Stickstoffaufnahme bei Verwendung sauerstoffhaltigen Stickstoffs scheinbar größer ist).

Das erhaltene Produkt war in Säure unlöslich, bestand also zum größten Teil aus CrN (Cr<sub>2</sub>N ist säurelöslich).<sup>1)</sup>

Da die Chromnitride 1 Atom Stickstoff im Molekül enthalten, so ist die Bildungswärme  $Q$  bei den in der nachstehenden Tabelle 2 zusammenstehenden Versuchen auch für 1 Atom Stickstoff berechnet.  $g$  ist die von der Chromeinwaage aufgenommene Stickstoffmenge,  $q_1$  die von dieser Stickstoffmenge bei der Nitrierung entwickelten Kalorien.

Tabelle 2.

Nr.	Einwaage	$g \cdot N_2$	$T$	$T_1$	$t$	$q_1$	$Q$	
1	0,5238	0,1187	1,837	1,727	0,110	264,22	31182	} Pyrophores Chrom
2	0,5329	0,1167	1,857	1,751	0,106	254,61	30490	
3	0,7800	0,1820	1,828	1,667	0,161	386,72	29765	} Elektrolyt- chrom
4	0,8807	0,2086	1,956	1,774	0,182	437,16	29356	
5	0,9692	0,2302	1,931	1,731	0,200	480,40	29233	
6	0,5161	0,0846	1,835	1,762	0,073	175,37	29037	} Pyrophores Chrom
7	0,7702	0,1213	1,778	1,670	0,108	259,42	29960	

Die Versuche Nr. 1—5 sind noch mit sauerstoffhaltigem Stickstoff durchgeführt. Eine Bestimmung der Oxydmenge war aber nicht möglich, da es ein geeignetes Zersetzungsmittel für Chromnitrid noch nicht gibt.<sup>2)</sup> Eine Bestimmung des Stickstoffs des Chromnitrids durch Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom führte nicht zum Ziele, da sich schon unterhalb 1000° beträchtliche Mengen Sauerstoff aus dem Kupferoxyd-Nitridgemisch entwickelten und gleichzeitig eine merkliche Spaltung der Kohlensäure eintrat. Aus dem aufgefangenen Stickstoff lassen sich zwar Kohlenoxyd und Sauerstoff entfernen, die Fehler dieser Bestimmungsmethode werden aber zu groß.

Da die mit dem Elektrolytchrom erhaltenen Bildungswärmen im sauerstoffhaltigen Stickstoff gut mit den Werten übereinstimmen, die sich für pyrophores Chrom im sauerstofffreien Stickstoff ergaben, so ist anzunehmen, daß hier die gebildeten Oxydmengen vernachlässigt

<sup>1)</sup> Vgl. MOLDENHAUER, Die Reaktionen des freien Stickstoffs, 1920.

<sup>2)</sup> DUPARC, l. c.

werden können. An den Proben war kaum ein grüner Anflug zu erkennen. Anders liegen die Dinge beim pyrophoren Chrom, dessen Werte im sauerstoffhaltigen Stickstoff um etwa 1200 cal zu hoch ausfielen.

Trotzdem die Fehlergrenze jeder Einzelbestimmung etwa  $\pm 900$  cal beträgt, ergibt sich die Bindungswärme von 1 Atom Stickstoff bei der Vereinigung mit Chrom aus Versuch 6 und 7 im Mittel zu  $29500 \pm 500$  cal, unter Mitberücksichtigung der Versuche 3—5 zu  $29470 \pm 400$  cal.

### Bildungswärme und Dissoziationsspannung der Nitride des Chroms und des Mangans

Stickstoff löst sich im Chrom bei höheren Temperaturen unter Mischkristallbildung, das System Chrom—Stickstoff ist dann divariant, die Dissoziationsspannungen des nitrierten Produktes sind abhängig vom Stickstoffgehalt des Bodenkörpers. Bei Temperaturen

unterhalb  $950^\circ$  findet jedoch bei Gehalten von 12—27 g Stickstoff auf 100 g Cr, also in den Grenzen, in denen sich auch die Nitrierungen in der Kalorimeterbombe bewegen, eine Spaltung der Mischkristalle in zwei feste Phasen statt, damit wird das System univariant, jeder Temperatur entspricht nun ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck.

Trägt man diese konstanten Gleichgewichtsdrucke  $P_{N_2(atm.)}$  in Abhängigkeit von  $1/T \cdot 10^3$  auf, so erhält man die in Fig. 3 wiedergegebene Kurve. Die lineare Beziehung, welche für viele univariante Systeme gilt, trifft nicht zu.  $dP$  nimmt mit steigenden

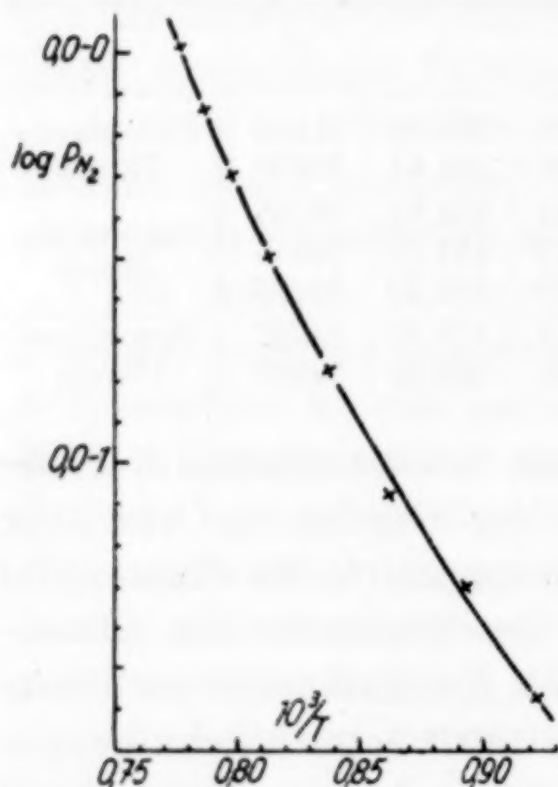


Fig. 3

Temperaturen zu (VALENSI). Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_{N_2} = P_{N_2}^{1/2}$  von der Temperatur  $T$

$$Q = - \frac{4,571}{2} \cdot \frac{\log P_2 - \log P_1}{1/T_2 - 1/T_1}$$

errechnet sich die Bildungswärme  $Q/\text{Atom } N_2$  für die Temperaturen  $t = 830^\circ$  zu  $Q = 19900$  cal.

$$\begin{array}{rcl} 940^\circ & & 23000 \text{ „} \\ (1008^\circ) & & (37400) \text{ „} \end{array}$$



Da sich der Verlauf der Kurve der Fig. 3 durch eine Gleichung der Art

$$\ln p = \alpha \ln T - \beta/T + C$$

wiedergeben läßt, so ist es nicht uninteressant, die aus diesen Gleichgewichtsdrucken nach der NERNSTschen Näherungsformel sich errechnenden Bildungswärmen:

$$\log P_{N_2^{1/2}} = -\frac{Q}{4,571 T} + \frac{1,75}{2} \log T + 1,3$$

mit der gefundenen Bildungswärme  $Q = 29500$  cal zu vergleichen.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Gleichgewichtsdrucke  $P_{N_2(\text{atm.})}$  bei den entsprechenden Temperaturen und die sich daraus ergebende Bildungswärme für  $t = 20^\circ$ .

$T$	$P_{N_2}$	$Q$	$T$	$P_{N_2}$	$Q$
1083	0,0264	23450	1233	0,3193	24500
1123	0,0500	23700	1253	0,5037	23800
1163	0,0843	24050	1273	0,7181	23800
1193	0,1710	23900	1288	1,0356	23700

Die Dissoziationsspannungen des nitrierten Mangans sind im Gebiet von 0—12 g Stickstoff auf 100 g Mangan durchweg vom Stickstoffgehalt des Bodenkörpers abhängig. Trägt man die Logarithmen der von VALENSI bestimmten Dissoziationsdrucke, die einem bestimmten Stickstoffgehalt des Bodenkörpers entsprechen, in Abhängigkeit von  $1/T$  auf, so erhält man in einiger Annäherung Gerade, die mit steigender Konzentration des Bodenkörpers an Stickstoff zu höheren Werten von  $1/T$  verschoben sind, deren Neigungswinkel jedoch konstant zu sein scheint. Aus der Gleichung:

$$Q = \frac{4,571 (\log \cdot P_{N''} - \log \cdot P_{N'})}{(1/T_1 - 1/T_2)}$$

berechnet sich aus der Änderung der Druckwerte mit der Temperatur bei einem Stickstoffgehalt im Bodenkörper von 11; 8,58; 7,55 und 6,7 g  $N_2/100$  g Mn eine Wärmetönung von 17150 cal/Mol  $N_2$ . Für einen Gehalt von 3,5 g  $N_2$  in 100 g Mn berechnet sich aus den von SHUKOW<sup>1)</sup> angegebenen Druckwerten für  $910^\circ$  und  $1175^\circ$  eine Wärmetönung von 51500 cal. Man erhält also aus den von VALENSI und den von SHUKOW angegebenen Dissoziationsdrucken stark abweichende

<sup>1)</sup> SHUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42 (1910), 42; Chem. Zbl. 1910, I, 1220; vgl. auch LORENZ u. WOOLCOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 291.

Zahlen, die mit dem kalorimetrisch gemessenen Wert von 57180 cal nicht übereinstimmen.

Die Dissoziationsdrucke in den Systemen Metall-Stickstoff scheinen sich nicht mit der für eine rechnerische Verwertung nötigen Genauigkeit bestimmen zu lassen, so daß über den Einfluß der Mischkristallbildung auf die Berechnung des Gleichgewichts aus thermochemischen Gleichungen nichts Quantitatives angegeben werden kann.

Für diese Untersuchungen, von denen hier die ersten Ergebnisse mitgeteilt werden, hat uns die Notgemeinschaft entgegenkommenderweise Mittel zur Verfügung gestellt, für die wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

**Breslau,** *Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1930.



## Über die Struktur des Strontiumbromid-Hexahydrats

Von Z. HERRMANN

In Fortsetzung der Arbeiten über die Struktur der Hexahydrate der Erdalkalihalogenide<sup>1)</sup>, sollen in der folgenden Abhandlung die Zahldaten der Struktur des Strontiumbromid-Hexahydrats angegeben werden.

Das Strontiumbromidhexahydrat kristallisiert aus der wäßrigen Lösung des Strontiumbromids in sehr langen, dünnen Nadeln. Spaltbarkeit nach der Basis 001. Das spezifische Gewicht ist nach FAVRE und VALSON 2,358, nach SLONIM 2,395.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde wieder das Drehkristallverfahren angewendet und es wurden Drehdiagramme um [001], um [100] und um [010] orthohexagonal aufgenommen.

Aus den Röntgenogrammen wurden die Identitätsabstände auf der  $c$ ,  $a$  (hexagonal) und  $b$  (orthohexagonal) Richtung mit Hilfe der POLANY'schen Schichtlinienbeziehung

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2r}; \quad J = \frac{n\lambda}{\sin \mu}$$

berechnet. In dieser Gleichung bedeutet  $\varphi$  den Winkel zwischen Primärstrahlung und abgelenkten Strahlen,  $e$  den Abstand der Schichtlinien vom Äquator, den Kameraradius  $r = 34$  mm,  $\lambda$  die Wellenlänge 1,541 Å (Cu,  $K_\alpha$ -Strahlung) und  $n$  die Ordnung der Schichtlinien. Die so gefundenen Werte der Identitätsperioden sind aus den Tabellen 1, 2 und 3 zu ersehen.

Tabelle 1  
Drehdiagramm [100]

Nr.	$2e$	$J$	Mittelwert
1	12,9	8,215	8,212
2	27,52	8,209	
3	46,3	8,210	

Tabelle 2  
Drehdiagramm [001]

Nr.	$2e$	$J$	Mittelwert
1	271	4,159	4,146
2	76	4,133	

<sup>1)</sup> Z. HERRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 231.

Tabelle 3  
Drehdiagramm [010]

Nr.	2e	J	Mittelwert	Nr.	2e	J	Mittelwert
1	7,35	14,3	14,23	3	23,9	14,14	14,23
2	15,1	14,21		4	32,5	14,30	

Die Identitätsperioden des Elementargitters sind also  $C_a = 8,212$ ,  $J_c = 4,146$  und  $J_b$  (orthohexagonal)  $= 14,23 \text{ \AA}$ . Aus der geometrischen Beziehung berechnet sich ein Wert für  $J = 14,224$ , der mit dem aus dem Drehdiagramm erhaltenen Wert vollkommen übereinstimmt.

Aus den gefundenen Werten der Identitätsabstände, dem Molekulargewicht des Strontiumbromidhexahydrats  $= 355,5$  und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich das Volumen der Hexagonalelementarzelle

$$v = 242 \text{ \AA}.$$

Im Elementarkörper befinden sich demnach Moleküle

$$z = 1.$$

Hieraus berechnet sich eine Dichte  $d = 2,406$ .

Die Drehdiagramme wurden mit Hilfe der hexagonalen Form

$$\sin^2 \varphi = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right]$$

und der orthohexagonalen quadratischen Form

$$\sin^2 \varphi = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

durchindiziert. Die Indizes wurden sämtlich in orthohexagonaler Form angegeben. Alle Reflexionen ließen sich durch ganzzahlige Indizes wiedergeben. Die Reflexionen, die von der  $K_\beta$ -Strahlung herrühren, wurden eliminiert.

Tabelle 4  
Drehdiagramm [001]: Äquator. Schichtlinienbedingung  $x = 0$ 

2e	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
15,5	00133	00120	200	schwach
26,8	00372	00359	310	stark
30,5	00494	00479	400	schwach
40,3	00853	00839	510	mittel
45,8	0108	0109	600	stark
53,1	0144	0143	620	"
51,2	0155	0153	710	schwach
61,8	0192	0191	800	mittel



Tabelle 4 (Fortsetzung)

$2e$	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
71,6	0252	0252	910	mittel
79	0301	0299	10,00	"
82,4	0324	0324	9,33	stark
84	0335	0335	10,20	mittel
89,2	0372	0372	11,10	"
97,7	0433	0431	12,00	stark
99	0443	0443	11,30	mittel
102,6	0469	0467	12,20	stark
109	0516	0515	13,10	mittel
117	0574	0575	12,40	stark
131	0680	0680	15,10	mittel
142	0747	0754	15,30	schwach

Tabelle 5

Drehdiagramm: [001]: Schichtenlinienbedingung  $l = 1$ 

15,2	00471	00434	111	mittel
26,8	00711	00704	311	schwach
31,2	00836	00824	221	mittel
41,3	0118	0118	421	stark
57	0191	0190	711	"
64	0226	0226	801	mittel
70	0261	0262	821	stark
74,2	0286	0286	911	mittel
82	0333	0325	10,01	"
87,5	0369	0369	10,21	stark
92,8	0404	0408	11,11	"
100,5	0477	0477	11,31	"
114	0544	0549	13,11	mittel
124,3	0613	0610	12,41	"
129,6	0652	0656	14,21	"
146,9	0753	0748	14,41	"
152,8	0786	0784	15,31	"

Tabelle 6

Drehdiagramm: um [100], Äquator; Schichtenlinienbedingung  $h = 0$ 

29,5	00476	00479	220	schwach
41	00877	00833	221	mittel
45,5	0109	0108	330	"
52,4	0141	0143	331	stark
55,8	0159	0157	112	mittel
71,2	0250	0249	332	"
82,8	0330	0327	113	stark
87,4	0358	0358	223	mittel
100	0441	0441	552	stark
115,6	0565	0566	004	"
124,2	0626	0624	771	mittel
139	0727	0729	772	"

Tabelle 7

Drehdiagramm: [100]; Schichtenlinienbedingung  $h = 1$ 

36	00723	00712	311	mittel
53,6	0149	0155	530	stark
71,8	0253	0252	640	mittel

Tabelle 7 (Fortsetzung)

$e$	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
83,2	0333	0329	203	stark
86,8	0355	0353	313	„
91,8	0406	0404	751	„
117,5	0578	0576	204	„
121	0600	0600	314	schwach
27,4	0648	0648	424	mittel
130,2	0662	0659	862	„

Tabelle 8

Drehdiagramm: [010] Äquator; Schichtenlinienbedingung  $k = 0$ 

26,2	00367	00351	200	stark
36,5	00703	00696	201	schwach
53	0144	0138	002	stark
59,5	0178	0173	202	schwach
76,5	0284	0278	402	„
82	0321	0316	600	stark
101	0456	0454	602	mittel
116,8	0573	0586	204	„
121,6	0608	0625	603	schwach
136	0708	0701	802	mittel

Tabelle 9

Drehdiagramm: [010]; Schichtenlinienbedingung  $k = 1$ 

13,3	00124	00117	110	mittel
28,5	00460	00451	111	„
38,8	00813	00821	310	schwach
48,2	0121	0116	311	stark
72,6	0259	0257	511	„
83	0329	0322	113	mittel
93,2	0400	0393	313	„
103,6	0468	0473	513	stark
115,5	0563	0571	712	mittel
126,5	0802	0804	912	„

Die Kristallklasse des Strontiumbromidhexahydrats ist trigonal wie die des  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1)</sup> Analog dem Strontiumchloridhexahydrat kommen daher für das Strontiumbromidhexahydrat zwei Raumgruppen vor und zwar  $C_{3i}^1$  und  $C_{3i}^2$ . Maßgebend für die Wahl der Raumgruppe sind die Auslöschungen der Reflexionen. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird die Rhomboederbedingung nicht erfüllt. Um alle Atome unterbringen zu können, muß nach der Formel  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wenn die Zähligkeit der Punktlagen auf das orthohexagonale Elementarparallelepiped bezogen wird, in der gesuchten Raumgruppe eine 2-, 4-, 6- und 12-zählige Punktlage vorhanden sein.

<sup>1)</sup> Die Kristallklassebestimmung hat in liebenswürdigster Weise Herr Doz. Dr. F. ULRICH ausgeführt, der in einer separaten Abhandlung die optischen und kristallographischen Eigenschaften der Hexahydrate beschreiben wird.



Raumgruppe, die allen erwähnten Anforderungen genügt und für das Strontiumbromidhexahydrat daher ausgewählt wurde, ist  $C_{3i}^1$ . Es befindet sich das Strontium als Konstitutionspunkt in einer zweizähligen Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie  $C_{3i}$  und den Koordinaten 000 oder  $00\frac{1}{2}$ .

Die Bromionen befinden sich in einer vierzähligen Lage mit einem Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie  $C_3$  und den Koordinaten

$$\begin{array}{l} 00u \text{ oder } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \\ 00\bar{u} \quad ,, \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}. \end{array}$$

Die Koordinatenlage  $00u$  und  $00, \bar{u}$  ist aus Gründen der Größenordnung der Radien des Strontium- und Bromions unzulässig. Nach GOLDSCHMIDT betragen die Ionenradien

$$\begin{array}{ll} \text{Br} & \dots\dots\dots 1,96 \text{ \AA}, \\ \text{Sr} & \dots\dots\dots 1,27 \text{ \AA}. \end{array}$$

Der minimalste Identitätsabstand auf der  $c$ -Achse müßte in dem Falle 6,46 Å sein. Die Kantenlänge der Elementarzelle in der  $c$ -Achse beträgt nach der Messung nur 4,07 Å, daher ist nur die Punktlage

$$\begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u} \end{array}$$

anzunehmen.

Für die Sauerstoffatome gibt es drei Lagemöglichkeiten: Entweder zwei sechszählige mit der Eigensymmetrie  $C_i$ , ohne Freiheitsgrad und den Koordinaten

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \text{ oder } \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & ,, & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & ,, & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{array}$$

zweitens eine sechszählige Lage ohne Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie  $C_i$  und einer Reihe von den eben genannten Koordinaten, eine vierzählige mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie  $C_3$  und den Koordinaten

$$\begin{array}{l} 00u \text{ oder } \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, u \\ 00\bar{u} \quad ,, \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u} \end{array}$$

und schließlich eine zweizählige Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie  $C_{3i}$  und den Koordinaten

$$000 \text{ oder } 00\frac{1}{2}.$$

Eine dritte Möglichkeit der Sauerstoffatomlagen wäre eine zwölfzählige Lage mit drei Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie  $C_1$  und den Koordinaten

$$\begin{array}{lll} x, y, z & y-x, \bar{x}, z & \bar{y}, x-y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} & x-y, x, \bar{z} & y, y-x, \bar{z}. \end{array}$$

In der Literatur ist außer dem Strontiumbromidhexahydrat nur noch sein Entwässerungsprodukt das Monohydrat bekannt. Vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, kann man, wie schon bei der Struktur des  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gesagt wurde, keiner der Sauerstoffatomlagen einen Vorzug geben und eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen fällen. Beim Austritt der ersten Moleküle bzw. des ersten Moleküls Wasser tritt sofort eine strukturelle Umlagerung ein, die die Abgabe weiterer Moleküle Wasser und den Übergang zum Monohydrat ermöglicht.

Die Wasserstoffatome nehmen eine zweimal zwölfzählige Lage mit drei Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie  $C_1$  und die erwähnten allgemeinen Koordinaten, wie sie bei Sauerstoff angeführt sind, an.

#### Zusammenfassung

Mit Hilfe der Drehkristallaufnahmen um  $[001]$   $[010]$  und  $[100]$  wurden die Identitätsperioden des Strontiumbromidhexahydrats bestimmt. Als Kantenlängen der orthohexagonalen Elementarzelle wurden

$$a = 8,212 \text{ \AA}, \quad c = 4,146 \text{ \AA}, \quad b = 14,23 \text{ \AA}$$

gefunden. Die Raumgruppe des Strontiumbromidhexahydrats ist  $C_{3i}^1$ . In der orthohexagonalen Grundzelle sind zwei Moleküle enthalten.

**Prag**, Röntgenabteilung des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1930.



## Die Darstellung komplexer Bromderivate des 5-wertigen Wolframs

Von H. PAULSSEN-v. BECK

Die Versuche von COLLENBERG<sup>1)</sup> haben ergeben, daß sich durch Umsetzung der komplexen Oxalowolframite ( $W^V$ ) mit konz. Salzsäure sehr glatt alle bekannten Chlorowolframite erhalten lassen, welche die Zusammensetzung  $Me^I_2(WOCl_5)$ ,  $Me^I(WOCl_4 \cdot H_2O)$  und  $Me^I(WOCl_4)$  aufweisen. Die Salze vom Typus  $Me^I_2(WOCl_5)$  und  $Me^I(WOCl_4 \cdot H_2O)$  sind koordinativ aufzufassen, die Koordinationszahl des Wolframs ist

hierbei 6:  $\left[ W \begin{smallmatrix} O \\ Cl_5 \end{smallmatrix} \right] Me^I_2$  und  $\left[ W \begin{smallmatrix} O \\ Cl_4 \\ H_2O \end{smallmatrix} \right] Me^I$ . Die in der Farbe davon sehr abweichenden Verbindungen von der Zusammensetzung  $Me^I(WOCl_4)$  sind dagegen Salze der tetrachlorowolframigen Säure  $\left[ W \begin{smallmatrix} O \\ Cl_4 \end{smallmatrix} \right] H$ .<sup>2)</sup>

Es erschien nun eine Untersuchung interessant, ob bei den Bromderivaten des fünfwertigen Wolframs die Verhältnisse ähnlich liegen und ob sich diese Verbindungen auf analoge Weise durch Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure auf die nach COLLENBERG<sup>1,3)</sup> durch Elektroreduktion dargestellten Oxalowolframite gewinnen lassen.

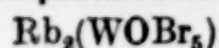
Bei der verhältnismäßig starken Neigung der Chlorowolframite, hydrolytisch zersetzt zu werden, mußte diese Eigenschaft bei den Bromwolframiten in noch stärkerem Maße erwartet werden; deshalb schien es geboten, mit möglichst konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu arbeiten. Es wurde festgestellt, daß in der 66%igen Säure (spez. Gew. 1,78) das geeignete Material für die Darstellung der Bromwolframite vorliegt.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde als Ausgangsmaterial Kalium-, Ammonium- und Natriumoxalowolframit verwandt.

<sup>1)</sup> COLLENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **102**, 247.

<sup>2)</sup> Z. anorg u. allg. Chem. **102**, 260.

<sup>3)</sup> COLLENBERG, Z. Elektrochem. **31** (1925), 555.

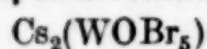
**Dirubidiumpentabromowolframit**

Analog der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung wurden 5 g Kaliumoxalowolframit in 35 cm<sup>3</sup> konz. Bromwasserstoffsäure bei 50° C gelöst und die erhaltene Lösung zur Entfernung der Hauptmenge Kaliumoxalat und Bromkalium bis zur eintretenden Kristallisation in einem Eis-Kochsalzgemisch gekühlt und 2 Stunden stehengelassen. — Es scheint hier bemerkenswert, daß diese bromwasserstoffsäure Lösung dunkelgrün gefärbt ist, während die entsprechende chlorwasserstoffsäure Lösung dunkelblaue Farbe aufweist. — Die abgeschiedenen Kristalle wurden dann auf einer Glasfritte abgesaugt; das Filtrat wurde erneut auf 50° C erwärmt und mit einer 50° C warmen Lösung von 3,2 g Rubidiumsulfat in 45 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim Abkühlen schied sich das erwartete Salz in glänzenden olivbraunen Kristallen ab, die nach völligem Erkalten der Lösung scharf abgesaugt, mit wenig Bromwasserstoffsäure gewaschen und auf Ton im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Die Ausbeute betrug 3,6 g  $\text{Rb}_2(\text{WOBr}_5)$ .

Das Dirubidiumpentabromowolframit bildet ein olivbraunes Kristallpulver, das aus schön ausgebildeten Oktaedern besteht. An ganz trockener Luft aufbewahrt, ist das Salz ziemlich beständig.

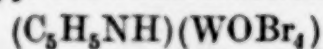
Für $\text{Rb}_2(\text{WOBr}_5)$	Gefunden	Berechnet
W	23,95	23,88
Rb	22,03	22,19
Br	51,62	51,86

**Dicäsiumpentabromowolframit**

Aus 4 g Kaliumoxalowolframit in 50 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure und 1,8 g Cäsiumsulfat in 50 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Rubidiums Salzes 1,9 g  $\text{Cs}_2(\text{WOBr}_5)$  erhalten.

Das Dicäsiumpentabromowolframit ist ein grüngelbes Pulver, das sich aus mikroskopisch kleinen Oktaedern zusammensetzt.

Für $\text{Cs}_2(\text{WOBr}_5)$	Gefunden	Berechnet
W	21,25	21,27
Cs	30,45	30,70
Br	46,01	46,19

**Monopyridintetrabromowolframit**

10 g Kaliumoxalowolframit wurden in 80 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure bei 55° C gelöst und die Lösung in der oben beschriebenen Weise



von überschüssigem Oxalat und Bromid befreit. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 3,3 g Pyridin in  $50\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure versetzt. Es schied sich sogleich ein olivbraunes Pulver ab, das nach völligem Erkalten der Lösung in der vorher erwähnten Weise isoliert und getrocknet wurde.

Die Ausbeute betrug 6,2 g  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})(\text{WOBr}_4)$ .

Das Monopyridintetrabromowolframit bildet ein Pulver, das aus braungrünen quadratähnlichen Plättchen besteht.

Für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})(\text{WOBr}_4)$	Gefunden	Berechnet
W	30,82	30,68
Br	53,12	53,30
N	2,40	2,34

**Diammoniumpentabromowolframit**  
 $(\text{NH}_4)_2(\text{WOBr}_5)$

In  $110\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure wurden 3,5 g Ammoniumbromid gelöst; die erhaltene Lösung wurde auf  $55^{\circ}\text{C}$  erwärmt und allmählich mit 17 g Ammoniumoxalowolframit versetzt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Es schied sich ein olivgrünes Kristallpulver ab, das nach 2 Stunden auf einer Glasfritte in Kohlensäureatmosphäre abgesaugt, mit Bromwasserstoffsäure gewaschen und auf Ton im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Eine sofort entnommene Probe zeigte bei mikroskopischer Untersuchung sehr schön ausgebildete olivgrüne Oktaeder, die sich schon bei ganz kurzem Stehen an der Luft dunkel färbten; es lag allem Anschein nach das erwartete Salz  $(\text{NH}_4)_2(\text{WOBr}_5)$  vor. Die im Exsikkator befindlichen Kristalle verfärbten sich schon während des Trocknens; es gelang bisher noch nicht, sie unzersetzt im trocknen Zustande zu erhalten. Aus diesem Grunde erübrigte sich auch eine Analyse der getrockneten Substanz.

**Monotetraäthylammoniumaquotetrabromowolframit**  
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{WOBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Aus 10 g Natriumoxalowolframit in  $75\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure und 8 g Tetraäthylammoniumbromid in  $40\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Rubidiums Salzes 11,5 g  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{WOBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  erhalten.

Monotetraäthylammoniumaquotetrabromowolframit bildet ein hellgrünes Pulver, das aus Kristallschuppen besteht. Von allen Derivaten des  $\text{WOBr}_3$  ist es das gegen Hydrolyse beständigste Salz.

Für $[(C_2H_5)_4N](WOBr_4 \cdot H_2O)$	Gefunden	Berechnet
W	27,46	27,55
Br	47,52	47,87
N	2,01	2,10

#### Zusammenfassung

1. Es wurde ein Weg zur Darstellung der den bekannten Chlorowolframiten analogen Bromowolframite gezeigt.

2. Es existieren auch hier drei Reihen von Salzen:  $Me^I_2(WOBr_5)$ ,  $Me^I(WOBr_4 \cdot H_2O)$  und  $Me^I(WOBr_4)$ .

3. Die Bromowolframite weisen gleiche Kristallform auf wie die Chlorowolframite, aber eine Verschiebung des Farbtones nach Braungelb.

4. Die Bromowolframite sind in konz. Bromwasserstoffsäure schwerer löslich als die entsprechenden Chlorowolframite in konz. Chlorwasserstoffsäure. Diese Bromowolframitlösungen besitzen grüne Farbe, während die Chlorowolframitlösungen blaue Farbe aufweisen. Es sei auch erwähnt, daß durch Umsetzung von Natriumoxalowolframit mit starker Fluorwasserstoffsäure eine violette Lösung erhalten werden konnte.

5. Die Bromowolframite sind der hydrolytischen Zersetzung bedeutend stärker unterworfen als die Chlorowolframite; sie lassen sich aber in trockner Kohlensäureatmosphäre unzersetzt aufbewahren.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden als Teil einer Diplomarbeit ausgeführt. Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. F. FOERSTER möchte ich auch an dieser Stelle für das fördernde Interesse meinen besten Dank aussprechen.

**Dresden,** *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1930.



## Über den Zerfall der unterbromigen Säure

VON FRIEDRICH POLLAK UND ETELKA DOKTOR

Mit einer Figur im Text

### I. Einleitung und Allgemeines

Während die Vorgänge bei der Umwandlung der Hypohalogenite in Halogenate durch eine große Anzahl von Arbeiten, insbesondere auch von F. FOERSTER und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> sowie A. SKRABAL<sup>2)</sup> weitgehend aufgeklärt sind, ist dies bei den analogen Reaktionen der freien Säuren durchaus nicht der Fall. Dies ist zwar begreiflich, denn in der Praxis hat der Chemiker doch fast stets nur mit den Salzen der unterhalogenigen Säuren zu tun, während die freien Säuren bisher nur vereinzelt für Zwecke der praktischen Chemie angewendet und diesfalls gewöhnlich unmittelbar vor dem Gebrauch aus den entsprechenden Salzen bereitet wurden. Diese Säuren, insbesondere die unterchlorige und die unterbromige Säure, bieten jedoch ein nicht zu unterschätzendes theoretisches Interesse, da sie ja in den wäßrigen Lösungen ihrer freien Halogene infolge deren Hydrolyse stets vorhanden sind und bei Verbrauch sofort wieder nachgeliefert werden. Insbesondere seit in den letzten Jahren die auch schon früher bekannte Tatsache nahezu einwandfrei bestätigt wurde, daß bei einer großen Anzahl photochemischer Reaktionen, an denen Halogene beteiligt sind, prinzipielle Unterschiede existieren, je nachdem wie weitgehend das reagierende System von Feuchtigkeit befreit ist, ist die Frage in den Vordergrund getreten, was denn eigentlich im System Halogen-Wasser der photoaktive Bestandteil ist.

Die Ansichten der Literatur hierüber gehen auseinander. Einige Autoren sprechen das Halogen selbst als den lichtempfindlichen Bestandteil an, andere die unterhalogenige Säure, wieder andere machen beide Stoffe für den primären Photoprozeß verantwortlich. Schließlich wird auch ein Unterschied im Verhalten der unterhalogenigen Säuren

<sup>1)</sup> F. FOERSTER, Journ. prakt. Chem. **59** (1899), 53; **63** (1901), 141; Z. Elektrochem. **8** (1902), 921; **9** (1903), 1, 75.

<sup>2)</sup> A. SKRABAL, Monatsh. f. Chem. (1907 und die folgenden Jahre).

und ihrer Anionen behauptet und die letzteren als die Photokomponenten angesehen.<sup>1)</sup>

Der Großteil der Untersuchungen bezieht sich auf Chlorwasser bzw. unterchlorige Säure. Sie sind nicht allzu zahlreich und nicht mit systematischer Gründlichkeit durchgeführt, welche den komplizierten Vorgängen, um die es sich handelt, entsprechen würde.

Es waren hauptsächlich Gründe experimenteller Natur dafür maßgebend, die Untersuchungen zunächst an der unterbromigen Säure vorzunehmen. Man muß all'erdings in Betracht ziehen, daß es vielleicht nicht statthaft und möglich ist, die an den Verbindungen eines Halogens gewonnenen Kenntnisse ohne weiteres auf die eines anderen zu übertragen. Aber für das Prinzipielle dieser nicht ganz einfachen Untersuchungen und, um zunächst einmal festzustellen worauf es bei tieferem Eindringen in das Problem ankommt, ist es sicher nicht wesentlich, welches Halogen herangezogen wird.

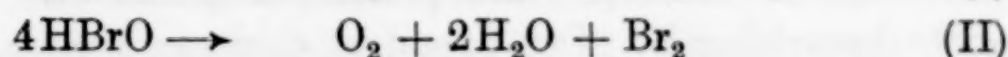
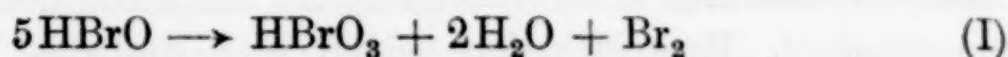
Den früheren Arbeiten, die, wie erwähnt, sich hauptsächlich mit Chlorwasser und unterchloriger Säure beschäftigen, haften verschiedene Mängel an. Den meisten Autoren schien vor allem die hervorstechende Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit der Halogene wichtig, was zur Folge hatte, daß sie sich hauptsächlich mit den Beziehungen zwischen Strahlung und Umsatz beschäftigen. Es ist aber unzumutbar und vielleicht sogar aussichtslos, die Lichtreaktion eines Systems aufklären zu wollen, in welchem auch Dunkelreaktionen meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen, solange diese letzteren nicht erforscht sind. Bei der unterbromigen Säure läßt sich eine solche, zwar langsame aber doch bequem meßbare Dunkelreaktion einwandfrei feststellen.

Ein weiterer Umstand, auf welchen die Untersuchung Rücksicht zu nehmen hat, ist die Tatsache, daß die unterhalogenigen Säuren bei ihrem Zerfall zweierlei Endprodukte liefern, nämlich die entsprechenden Halogensäuren mit drei Sauerstoffatomen und freiem Sauerstoff. Es besteht keine Klarheit darüber, ob diese Endprodukte in einer einzigen Reaktionsfolge, in zwei gekoppelten Reaktionsfolgen oder in zwei mehr oder weniger unabhängigen Reaktionsfolgen gebildet werden. Es scheint sogar, daß die Möglichkeit, daß es sich um zwei prinzipiell verschiedene Reaktionen der unterhalogenigen Säuren handeln kann, nicht durchweg erkannt und gewürdigt wird. Die

<sup>1)</sup> A. J. ALLMAND, P. W. CUNLIFFE, R. E. MADDISON, Journ. Chem. Soc. London 127 (1925), 822; (1927), 655. Dasselbst auch ein großer Teil der früheren Literatur.



Frage, ob, wie und in welchem Ausmaß die beiden möglichen Reaktionssummen



den Vorgängen im Licht und im Dunkeln zuzuordnen sind, findet sich anscheinend überhaupt nicht in Erwägung gezogen.

Die erste Aufgabe einer systematischen Untersuchung war also, an der unterbromigen Säure den spontanen Zerfall unter Ausschluß von Licht und unter verschiedenen äußeren Bedingungen, stets aber in saurerer Lösung, qualitativ und soweit als möglich quantitativ zu untersuchen.

## 2. Herstellung und Analyse von Lösungen der unterbromigen Säure

Da ausführliche Literaturangaben über die Herstellung und die Analyse von Lösungen der unterbromigen Säure fehlten, ergab sich die Notwendigkeit, erst diesbezüglich orientierende Versuche vorzunehmen, die, wie es in der Natur des Untersuchungsobjektes liegt, sehr umständlich und zeitraubend waren.

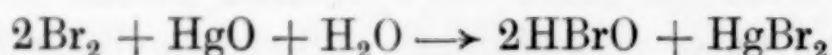
Es sei hier gleich die Tatsache festgestellt, daß es nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch nicht möglich ist, eine wäßrige Lösung von unterbromiger Säure herzustellen, die frei ist von ihren Zersetzungsprodukten, nämlich Bromsäure und elementarem Brom. Dieser Tatsache muß jede Analyse einer unterbromigsäuren Lösung Rechnung tragen; wo dies nicht der Fall ist, sind die Gehaltsangaben wertlos. Es können daher in der Literatur vorhandene Angaben über die nach einem bestimmten Verfahren oder unter bestimmten Versuchsbedingungen erhaltenen Konzentrationen unterbromigsaurer Lösungen nur mit Vorsicht und der Größenordnung nach zum Vergleich herangezogen werden.

Für die Herstellung der unterbromigen Säure wurden Verfahren geprüft, die sämtlich schon in den frühesten Arbeiten zumindest prinzipiell angeführt werden, nämlich der Umsatz von Quecksilber- oder Silberverbindungen mit Brom und Destillation der gebildeten unterbromigen Säure im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur.

Die Herstellung aus suspendiertem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Bromwasser ergab Lösungen, deren Konzentration in Oxydationsäquivalenten ausgedrückt etwa 0,1-normal an HBrO war, ein Wert, der etwa den Angaben von H. KRETZSCHMAR<sup>1)</sup> entspricht. Es

<sup>1)</sup> H. KRETZSCHMAR, Z. Elektrochem. 10 (1904), 789.

wurde eine größere Anzahl Versuche gemacht, um nach diesem Verfahren destillierte unterbromige Säure möglichst hoher Konzentration zu erhalten. Es zeigte sich jedoch bald, daß das Verfahren hierfür nicht brauchbar ist. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Löslichkeit des bei der Umsetzung gebildeten Merkuribromids ziemlich groß und daher auch nach dem Abfiltrieren eine große Menge Bromionen in der Lösung vorhanden ist, so daß bei der Vakuumdestillation die vorhergegangene Umsetzung



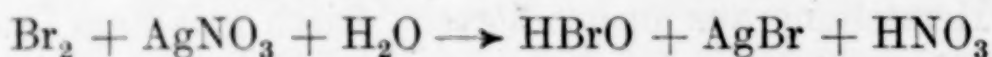
durch Bromabgabe der Flüssigkeit ständig im rückläufigen Sinne verschoben wird.

Es erscheint daher von vorneherein zweckmäßig, wenn man größere Konzentrationen von unterbromiger Säure erhalten will, das Brom mit Silberverbindungen umzusetzen und die geringe Löslichkeit des Silberbromids auszunutzen. Dies wurde in neuerer Zeit u. a. auch von E. BIILMANN und E. RIMBERT<sup>1)</sup> empfohlen und zwar die Umsetzung mit Silberoxyd oder mit Silbernitrat.

Das Silberoxyd hat nach L. SPILLER<sup>2)</sup> und DANCER<sup>3)</sup> die Eigenschaft, die unterbromige Säure unter Sauerstoffentwicklung teilweise wieder zu zersetzen. Auch ist zu erwarten, daß  $\text{Ag}_2\text{O}$ , dessen Löslichkeit nicht gering ist und das zu den starken Basen gehört, auch durch die Hypobromitbromatreaktion unterbromige Säure wieder zerstört.

Es wurden daher Versuche mit Silberkarbonat gemacht, welches jedoch keine besseren Ergebnisse lieferte als Quecksilberoxyd. Der Grund dürfte der sein, daß das Karbonat schwer löslich ist, der Lösungsvorgang sehr langsam erfolgt und außerdem dadurch behindert wird, daß die einzelnen suspendierten Teilchen von Niederschlagschichten des ausfallenden Silberbromids umhüllt werden. Es ist daher vorteilhafter, ein leicht lösliches Silbersalz zu verwenden und zwar nach dem Vorgange von E. BIILMANN und E. RIMBERT Silbernitrat, dessen große Löslichkeit die Bereitung recht konzentrierter Ausgangslösungen gestattet.

Einem Einwande ist allerdings die Verwendung von Silbernitrat ausgesetzt. Bei der Umsetzung



entsteht freie Salpetersäure, welche bei der Destillation, je weiter

<sup>1)</sup> E. BIILMANN u. E. RIMBERT, *Bull. Soc. chim. de France* (4) **33** (1930), 1465.

<sup>2)</sup> I. SPILLER, *Chem. News* **6** (1862), 249.

<sup>3)</sup> E. DANCER, *Journ. Chem. Soc.* **15** (1862), 477.



diese fortschreitet, in zunehmendem Maße in das Destillat gelangen muß. Sie könnte sich da in mehrfacher Weise bemerkbar machen: 1. muß bei der Auswertung der Analysenresultate die Vermehrung der Wasserstoffionen berücksichtigt werden; 2. könnte diese Vermehrung der Wasserstoffionen die Zersetzung der unterbromigen Säure beeinflussen. Dies ist jedoch, wie an dieser Stelle nur kurz bemerkt sei, nicht der Fall. 3. Könnte eine einigermaßen konzentrierte Salpetersäure bei der jodometrischen Bestimmung der oxydierenden Stoffe stören.

Durch eine einfache Überlegung läßt sich voraussehen, wie groß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration im Destillat sein kann. Geht man von einer 1,0-normalen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung aus, die man mit reinem Brom umsetzt, so ist, vollständigen und störungsfreien Umsatz vorausgesetzt, die entstehende Konzentration an Salpetersäure ebenfalls 1,0-normal. Eine Säure dieser Konzentration hat nach A. KLEMENC und A. NAGEL<sup>1)</sup> auch bei 30° C noch keinen feststellbaren  $\text{HNO}_3$ -Partialdruck. Wenn die destillierende Lösung auf das halbe Volumen eingedampft ist, so hat die nun vorhandene 2,0-normale  $\text{HNO}_3$  bei 30° C einen  $\text{HNO}_3$ -Partialdruck von  $7,0 \cdot 10^{-3}$  mm und eine Wassertension von 29,42 mm. Daraus folgt, daß sich unter diesen Umständen im Destillat eine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von der Größenordnung 0,01 Mol/Liter ergibt. Eine Salpetersäure dieser Konzentration reagiert mit Kaliumjodid nicht, was durch Versuche auch noch besonders festgestellt wurde. Da nun durch Verwendung von Silbernitrat Destillate mit einer  $\text{HBrO}$ -Konzentration von 0,2—0,3 Mol/Liter erzielbar waren, betrug der gleichzeitige  $\text{HNO}_3$ -Gehalt nur etwa 5% hiervon und wurde daher mit in Kauf genommen, zumal da es auf andere Weise kaum möglich ist, genügend konzentrierte  $\text{HBrO}$ -Lösungen zu erhalten. Andere Silber-salze, wie Silbersulfat, haben den schon besprochenen Nachteil zu geringer Löslichkeit, Silberacetat, welches leichter löslich ist, bringt Essigsäure in das System, deren Wirkungen viel weniger leicht zu übersehen und zu erfassen sind als die der Salpetersäure.

Durch Verwendung von Silbernitrat konnte die Konzentration der unterbromigen Säure über das bisher bekannte Maß gesteigert werden, insbesondere auch durch die Umsetzung mit reinem Brom an Stelle von Bromwasser. Es wurden jedoch die Konzentrationsversuche nicht bis zu dem möglicherweise erreichbaren Maximum fortgesetzt, weil es sich herausstellte, daß der Gehalt des Destillats von zufälligen Umständen beeinflußt wird. Die unterbromige Säure

<sup>1)</sup> A. KLEMENC u. A. NAGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 257.

ist zwar ein ziemlich flüchtiger Stoff. Aber das äußere Bild des Destillationsvorganges ist fast jedesmal ein anderes. Es kommt vor, daß bald nach Beginn eine lebhafte Destillation einsetzt und in diesen Fällen ist gewöhnlich die  $\text{HBrO}$ -Konzentration des Destillats größer. Oft aber finden, auch trotz Verwendung eines kapillaren Luftstromes, länger andauernde Siedeverzüge statt, bis dann ohne erkennbaren Anlaß die Destillation beginnt, wobei dann gewöhnlich schwächere  $\text{HBrO}$ -Konzentrationen im Destillat erhalten werden. Es gelang trotz aller Bemühungen nicht, identische Ergebnisse zu erzielen, auch wenn die Umsetzung, Filtration und Destillation immer in gleicher Weise und unter gleichen äußeren Bedingungen vorgenommen wurden.

Bei Verwendung von Silbernitrat wurde in der Weise vorgegangen, daß zu der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung reinstes Brom „Kahlbaum“ bzw. daraus bereitetes Bromwasser unter kräftigem Schütteln portionsweise hinzugefügt wurde, bis die Bromfarbe deutlich bestehen blieb. Eine Kühlung ist hierbei nicht notwendig, da das Reaktionsgemisch keine merkbare Temperaturerhöhung erfährt. Die Lösung wurde durch einen Jenaer Glasfiltertiegel in den Destillationskolben abgesaugt und sofort mit der Destillation begonnen. Diese erfolgte bei 11–12 mm Hg-Druck und bei 20–25° C. Der ganze Destillationsapparat war so gut als möglich gegen Licht geschützt. Die Dauer der Destillation war, wie bereits erwähnt, sehr verschieden, ebenso die Ausbeute. Als Anhaltspunkt sei erwähnt, daß bei den diesbezüglich bestgelungenen Versuchen, um eine Menge von etwa 180–200 cm<sup>3</sup> destillierter Flüssigkeit zu erhalten, etwa 3–4 Stunden notwendig waren. Der wirkliche  $\text{HBrO}$ -Gehalt des Destillats wurde hierbei zu etwa 0,3 Mol im Liter gefunden bei einem gleichzeitigen Gehalt an gesamten Oxydationsäquivalenten von etwa 0,8 im Liter. Der Mehrwert ist im wesentlichen Bromsäure, da das Brom durch einen Stickstoffstrom abgeblasen wurde, und zeigt, daß bereits während der Destillation das Destillat sich zersetzt, da Bromsäure nicht destilliert werden kann. Es scheint, daß infolge dieser Zersetzung die genannte Konzentration von 0,3 Mol im Liter überhaupt die höchste erreichbare ist, da auch bei höherem Gehalt an gesamten Oxydationsäquivalenten nie größere, wohl aber kleinere  $\text{HBrO}$ -Konzentrationen gefunden wurden. Immerhin ist hiermit das Konzentrationsmaximum der unterbromigen Säure gegenüber den bisher bekannten Werten auf das Dreifache gesteigert, da H. KRETZSCHMAR<sup>1)</sup> nur Konzentrationen von etwa 0,025 Mol im Liter erreicht, E. BIILMANN und E. RIMBERT<sup>2)</sup> 0,1 Mol im Liter, Zahlen,

<sup>1)</sup> H. KRETZSCHMAR, l. c.

<sup>2)</sup> E. BIILMANN u. E. RIMBERT, l. c.



die außerdem etwas zu hoch sein dürften, da auf die Anwesenheit von Brom keine Rücksicht genommen ist.

Dieser letzte, bereits wiederholt erwähnte Umstand macht es notwendig, einiges über die zur Anwendung gelangte Analysenmethodik zu sagen. Es sind für die Analyse von Gemischen der Brom-Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen viele Methoden angegeben worden. Verwendet wurde das Verfahren, das der eine von uns vor einiger Zeit beschrieben hat.<sup>1)</sup> Solange es sich um die Analyse unterbromig-saurer Lösungen handelte, die entweder mittels Quecksilberoxyd, Silberkarbonat oder verdünnter Silbernitratlösung hergestellt waren, gab es keinerlei Schwierigkeit. Für die Ermittlung der drei Stoffe  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}_3$  und  $\text{Br}_2$  sind drei voneinander unabhängige Bestimmungen erforderlich und als solche dienten:

1. die jodometrische Bestimmung des Gesamtoxydationsvermögens in saurer Lösung,
2. die Bestimmung der Säureäquivalente, die bei der ersten Bestimmung verbraucht werden;
3. die Bestimmung des gesamten Hypobromitsauerstoffs nach der Methode von PENOT-SKRABAL.

Enthält aber die Lösung Salpetersäure, so wird die Auswertung der zweiten Bestimmung unrichtig, wenn der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt nicht bekannt ist.

Bezeichnet man im Anschluß an die genannte Arbeit von F. POLLAK die analytischen Ergebnisse der drei Bestimmungen in Äquivalenten ausgedrückt der Reihe nach mit  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , so wird bei Anwesenheit einer unbekannten Menge fremder Säure das  $B$  zu klein gefunden und man errechnet infolgedessen einen zu geringen Gehalt an  $\text{HBrO}$  und einen um denselben Betrag zu großen Gehalt an  $\text{Br}_2$ . Es wurde versucht, die in der genannten Arbeit beschriebene Methode der Brombestimmung mittels Phenol anzuwenden. Die  $B$ -Bestimmung wäre dann für die Auswertung der Analysen nicht mehr notwendig, könnte aber als Kontrollbestimmung dienen, da sich die aus den vier Bestimmungen berechnete  $\text{HNO}_3$ -Menge, weil sie ja durch die Zersetzung der unterbromigen Säure nicht berührt wird, während eines Zersetzungsversuches als konstant erweisen müßte.

Bei der praktischen Ausführung dieser Methode ergaben sich jedoch Schwierigkeiten. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Stoffe erwiesen sich als sehr ungünstig, da sie von den in der genannten

<sup>1)</sup> F. POLLAK, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 179.

Arbeit empirisch festgelegten sehr verschieden waren, und die Genauigkeit der Resultate war nicht groß genug, um die kleinen Mengen Salpetersäure, um die es sich handelte, einigermaßen sicher zu bestimmen. Abänderungen der Methode führten zu keinem besseren Ergebnis, vielmehr traten ganz unübersichtliche Verhältnisse ein was bei dem komplexen Charakter der Reaktionen, um die es sich, hier handelt, nicht verwunderlich erscheint.<sup>1)</sup>

Auf Grund aller dieser Erfahrungen erschien es richtiger und aussichtsreicher, den  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der Lösungen direkt zu bestimmen. Hierfür kam mit Rücksicht auf die besondere Zusammensetzung der Lösung nur die Nitrometermethode in Betracht.

### 3. Nitrometerbestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart von Bromverbindungen

A. KLEMENC und E. HAYEK<sup>2)</sup> haben ein Nitrometer konstruiert, welches für die Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen geeignet ist. Der Apparat konnte unverändert verwendet, die Ausführung der Bestimmung jedoch mußte ergänzt werden, da sich gleich beim ersten Versuche einer solchen Schwierigkeit ergaben. Zunächst wurde die Probe mit nitratfreier Lauge in geringem Überschuß neutralisiert und erwärmt, um die Umwandlung des Hypobromits in Bromat zu bewirken. Dann wurde die Flüssigkeit in einem möglichst kleinen Meßkolben aufgefüllt und ein abgemessener Teil in das Nitrometer gebracht. Es entwickelte sich sehr heftig Gas, auch Bromdämpfe, die durch Reaktion mit dem Quecksilber allmählich wieder verschwanden. Der übrigbleibende farblose Gasrest war so groß, daß es auf Grund der bereits früher mitgeteilten Berechnungen von vorneherein unwahrscheinlich war, daß es Stickoxyd sein könne. Eine Prüfung ergab leicht, daß sich Sauerstoff aus dem Bromat entwickelt hatte. Es war also notwendig das Bromat zu zerstören, was durch Zusatz von Kaliumbromid in geringem Überschuß und verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung und Vertreibung des ausgeschiedenen Broms durch einen Luftstrom erfolgte. Dann wurde wieder schwach alkalisch gemacht und im übrigen wie früher verfahren. Es ergab sich aber dieselbe Erscheinung wie vorher, wenn auch die Menge des schließlich erhaltenen Sauerstoffs geringer war. Es wurde nun zunächst versucht, ob die NO-Bestimmung nicht trotz der Anwesenheit des Sauerstoffs möglich wäre, da durch die Reaktion des NO mit Sauerstoff  $\text{NO}_2$  entstehen muß, das sich in der konzen-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu F. POLLAK, Monatsh. f. Chem. 53/54 (1929), 914.

<sup>2)</sup> A. KLEMENC u. E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 157.



trierten Schwefelsäure als Nitrose löst, welche mit dem Quecksilber unter Regeneration des NO reagiert, so daß bei längere Zeit fortgesetztem Schütteln allmählich der gesamte Sauerstoff durch Vermittlung der geringen Stickoxydmenge an das Quecksilber gebunden wird. Es scheint dies auch prinzipiell möglich zu sein, denn es zeigte sich ein ständiges Kleinerwerden des Gasvolumens, doch ist der Prozeß so langsam, daß es viele Tage, vielleicht sogar Wochen dauert (der Vorgang wurde mehrere Tage hindurch beobachtet), ehe er beendet ist. Somit kam er praktisch nicht in Betracht. Die Entwicklung des Sauerstoffs aber konnte jetzt nur noch daher kommen, daß Bromion durch die konzentrierte Schwefelsäure oxydiert wird und das entstehende Brom durch Umsetzung mit der Flüssigkeit Sauerstoff entwickelt. Dieses intermediäre Auftreten von Brom konnte auch tatsächlich beobachtet werden.

Es war also notwendig, auch die Bromionen aus der Lösung zu entfernen, und dies mußte, da ja Silbernitrat nicht in Betracht kam, mittels eines anderen Silbersalzes erfolgen. Als geeignet erwies sich schließlich Silberacetat. Das Filtrat vom ausgefällten Silberbromid wurde, wie früher, mit Lauge eingedampft und schließlich für die Bestimmung verwendet, die im übrigen genau nach A. KLEMENC und E. HAYEK ausgeführt wurde. Obwohl Störungen durch die Essigsäure nicht zu erwarten waren, die sich außerdem zum großen Teil bei der AgBr-Fällung auf dem Wasserbad verflüchtigt<sup>1)</sup>, wurde dennoch mit einer geeigneten Nitratlösung die Identität der Resultate mit Silberacetat und Silbersulfat festgestellt. Letzteres Salz ist bei den meisten Bestimmungen, wenn nämlich viel Bromionen auszufällen sind, nicht verwendbar, weil bei dem im Interesse der Genauigkeit notwendigen Eindampfen auf ein kleines Volumen sich sehr bald festes Natriumsulfat ausscheidet.

#### 4. Stabilität der unterbromigen Säure

Ist schon die früher geschilderte Tatsache, daß es fast unmöglich ist, HBrO-Lösungen bestimmter Konzentration und Zusammensetzung willkürlich herzustellen, für die Untersuchung ein großer Nachteil, so wird dieser noch verstärkt durch den Umstand, daß sich die Zusammensetzung der Lösungen mit der Zeit ändert, so daß eine Reproduzierbarkeit der Analysenresultate nicht in Frage kommt. Allerdings ist die Zersetzlichkeit der unterbromigen Säure nicht so groß, als daß

<sup>1)</sup> Ein Verlust an Salpetersäure bei dieser Operation wurde durch starke Verdünnung verhindert.

es nicht möglich wäre, die für die vollständige Analyse notwendigen drei oder vier Proben, wenn sie knapp hintereinander gezogen werden, als identisch anzusehen.

Merkwürdig ist, daß die Zersetzung, die anfangs ziemlich schnell erfolgt, bald langsamer und schließlich sogar träge wird. Nachstehend sind drei Versuche angeführt, bei welchen unterbromige Säure unter Durchblasen eines mäßig starken Stickstoffstromes bei 15° C im Dunkeln stand.

Tabelle 3

Dauer des Versuches	HBrO in mmol/L		HBrO <sub>3</sub> in mmol/L		Br <sub>2</sub> in mmol/L	
	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß
19 Tage	6,1	1,0	0,2	1,0	0,8	0,0
18 „	9,8	2,1	0,4	1,5	—	0,3
14 „	4,2	2,0	0,5	0,8	—	—

Es zeigt sich, daß bei dem ersten Versuch noch etwa  $\frac{1}{6}$  der anfänglich vorhandenen Menge HBrO geblieben ist, im zweiten etwas mehr als  $\frac{1}{5}$ , im dritten etwa die Hälfte. Dabei ist noch zu beachten, daß nicht nur eine Zersetzung nach Gleichung (I) erfolgt, sondern auch ein Verlust an HBrO durch Reaktion nach Gleichung (II) und vermutlich auch durch Fortführung im Stickstoffstrom. Es ergibt sich dies daraus, daß die molare Zunahme von HBrO<sub>3</sub> nicht  $\frac{1}{5}$  der gleichzeitigen molaren Abnahme von HBrO beträgt, wie es bei alleiniger Reaktion nach Gleichung (I) der Fall sein müßte, sondern weniger. Eine dieser Proben wurde dann noch länger als einen Tag bei Wasserbadtemperatur gehalten, ohne daß nach dieser Zeit die Entwicklung von Bromdämpfen aufgehört hätte. Daß dies nicht etwa einer Zersetzung der Bromsäure zuzuschreiben ist, wurde durch einen Kontrollversuch festgestellt, indem eine angesäuerte Kaliumbromatlösung ähnlicher Konzentration in gleicher Weise behandelt wurde.

Man kann also nicht behaupten, daß die Zersetzung der unterbromigen Säure in dem der Untersuchung zugänglichen Konzentrationsbereich überaus schnell vor sich ginge. Dieser Umstand ist nachteilig bei der kinetischen Untersuchung, da die Versuche sehr lang ausgedehnt werden müssen und dies wiederum die Konstanthaltung der Versuchsbedingungen, insbesondere des Stickstoffstromes, erschwert. Diesem Nachteil steht der schon erwähnte Vorteil gegenüber, daß knapp hintereinander gezogene Proben als identisch angesehen werden können.

Da unter anderem festgestellt werden sollte, ob die ständige Entfernung eines Reaktionsproduktes durch einen indifferenten Gasstrom



den Zersetzungsvorgang in irgendeiner Weise beeinflußt, war vorher zu untersuchen, ob ein solcher Gasstrom nicht auch unterbromige Säure selbst fortführt. Dies war in Anbetracht der bei der Destillation beobachteten Flüchtigkeit von vorneherein wahrscheinlich und wurde durch besondere Versuche bewiesen. An das Gasableitungsrohr des Zersetzungskolbens wurde ein Vorlagegefäß von der in der Fig. 1 gezeichneten Form angesetzt. Im unteren Teil befand sich eine nahezu gesättigte Kaliumjodidlösung nebst einer gemessenen Menge Salzsäure, über dem Stopfen eine bekannte Menge 0,1-normaler Thiosulfatlösung mit etwas Kaliumjodid, welche verhinderte, daß etwas von dem in der unteren Lösung sich ausscheidenden Jod verloren ginge. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasstopfen entfernt, so daß die beiden Flüssigkeiten in Reaktion treten konnten, und der jeweilige Überschuß an Jod oder Thiosulfat titriert. Dies ergab die gesamte Menge oxydierender Stoffe in den Abgasen des Zersetzungsgefäßes. Die Bestimmung der durch  $\text{HBrO}$  hierbei verbrauchten Salzsäure erfolgte in der üblichen Weise nach Zusatz von Kaliumjodat.



Fig. 1

Die nachstehend angeführten Versuche zeigen, daß der Gasstrom, wenn auch in geringem Maße, unterbromige Säure mitnimmt. Daß Bromsäure durch den Gasstrom nicht weggeführt wird, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, bei welchem ein lebhafter Stickstoffstrom mehrere Tage hindurch eine angesäuerte Bromatlösung durchperlte. Der Titer blieb vollständig unverändert.

Tabelle 4

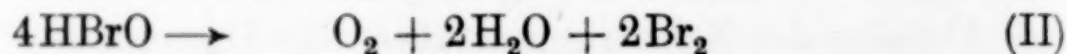
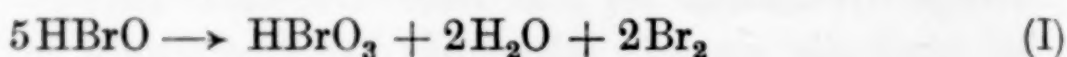
$\text{N}_2$ -Strom (Liter/Min.)	Versuchsdauer (Stunden)	Zersetzungsgefäß		Vorlage $\frac{\text{HBrO}}{\text{Br}_2}$
		Konzentrationsänderungen von $\text{HBrO}$	$\text{HBrO}_3$	
0,03	121	8,9—4,3	0,3—1,1	0
0,03	72	9,6—5,3	0,4—1,0	0
0,16	71	7,0—4,6	0,1—0,4	0,3
0,16	72	9,1—5,9	0,4—0,9	0
0,26	—	8,9	1,1	0,4
0,54	49	6,2—5,4	0,6—1,0	0,5
0,54	—	7,6	0,4	0,9
0,68	72	7,9—5,1	0,2—0,6	0,9
0,68	72	9,1—4,2	0,3—1,1	0,5

Es zeigt sich, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen bei sehr kleinem Gasstrom nur Brom, aber keine unterbromige Säure

fortgeht und daß bei Steigerung der Gasgeschwindigkeit das Verhältnis  $\text{HBrO}/\text{Br}_2$  in der Vorlage wächst. Sonstige quantitative Beziehungen lassen die vorstehenden Zahlen nicht deutlich erkennen, sie zeigen aber jedenfalls, daß man auch schon bei mäßig geschwinden Gasströmen mit einer Wegführung von unterbromiger Säure rechnen muß.

##### 5. Theoretische Betrachtungen über die Zersetzung der unterbromigen Säure

Erst nachdem die bisher angeführten Tatsachen erkannt und festgestellt waren — diese Notwendigkeit ergab sich teilweise erst im Laufe der Zersetzungsversuche selbst — war es möglich, aus den bei diesen Versuchen erhaltenen Beobachtungsdaten richtige Schlußfolgerungen zu ziehen. Es war aber außerdem noch notwendig von vorneherein über die Vorgänge bei der Zersetzung bestimmte Annahmen zu machen. Diese waren, daß zwei voneinander unabhängige Reaktionen gleichzeitig verlaufen, wie sie bereits durch die Gleichungen



gekennzeichnet wurden.

Für diese beiden Reaktionen bestehen ganz bestimmte und charakteristische Beziehungen zwischen den Analysenreihen eines Versuches.

Wir betrachten stets den Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen und die hierbei stattfindende Änderung der Analysenwerte  $A$ ,  $B$  und  $C$ .<sup>1)</sup> Dann gilt für die Reaktion I in einem vollständig abgeschlossenen System, d. h. wenn kein Entweichen von Brom stattfinden kann:

	links	rechts		
A	10	10	$-\Delta A = 0$	M
B	5	5	$-\Delta B = 0$	
C	10	4	$-\Delta C = 6$	

Für das andere Extrem, daß durch einen unendlich schnellen Gasstrom die Konzentration des elementaren Broms ständig auf Null gehalten wird, gilt:

	links	rechts		
A	10	6	$-\Delta A = 4$	N
B	5	5	$-\Delta B = 0$	
C	10	0	$-\Delta C = 10$	

Entsprechend gilt für die Reaktion (II) im abgeschlossenen System:

<sup>1)</sup> Vgl. S. 95.



	links	rechts		
A	8	4	$-\Delta A = 4$	P
B	4	0	$-\Delta B = 4$	
C	8	4	$-\Delta C = 4$	

und bei unendlich schnellem Gasstrom:

	links	rechts		
A	8	0	$-\Delta A = 8$	Q
B	4	0	$-\Delta B = 4$	
C	8	0	$-\Delta C = 8$	

Hieraus folgt: Einerlei, ob eine Reaktion im abgeschlossenen System oder unter gänzlicher Beseitigung des entstehenden Broms abläuft, ist die Änderung des B-Wertes nur bei der Reaktion (II), da aber auch immer, nicht Null. Beobachtet man also in einem Reaktionsintervall keine Änderung des B-Wertes, so ist eine Abnahme der HBrO-Konzentration nur auf Rechnung der Reaktion (I) zu setzen. Hingegen ist es bei Versuchen, die im Gasstrom ausgeführt werden, nach dem früher Dargelegten nicht zulässig, eine Abnahme des B-Wertes ohne weiteres der Reaktion (II) zuzuschreiben, da selbstverständlich auch die Wegführung unzersetzter unterbromiger Säure diese Wirkung hat.

Aus diesem Grunde und, weil sich für den Zusammenhang der Geschwindigkeiten des Gasstromes und der Wegführung von HBrO keine eindeutigen, zahlenmäßig verwendbaren Beziehungen ergeben hatten, wurden Reaktion (II) und Fortführung von HBrO als Reaktionsgruppe (II) zusammengefaßt, für welche  $(-\Delta B) \neq 0$  charakteristisch ist. Dies war um so mehr zulässig, als für die Wegführung von HBrO dasselbe Bilanzschema Q gilt, wie für die Reaktion (II) im unendlich schnellen Gasstrom mit der Beziehung

$$(-\Delta A) = (-\Delta C) = 2(-\Delta B).$$

Diese letztere Beziehung gestattet es, von der beobachteten Gesamtänderung der Werte A und C den Anteil, welcher auf die Reaktionen der Gruppe (II) entfällt, aus  $(-\Delta B)$  zu berechnen und somit auch denjenigen, welchen die Reaktion (I) liefert, zu erhalten.

Die Reaktion (I) ist unter den Bedingungen der Versuche bei weitem die Hauptreaktion, nach welcher unterbromige Säure verschwindet, und deshalb wurde das Interesse hauptsächlich und zunächst auf die Aufklärung ihres Mechanismus konzentriert, insbesondere des Zusammenhanges ihrer Geschwindigkeit mit den Konzentrationen. Hierfür konnten nur diejenigen Versuche verwendet werden, bei denen die analytische Zusammensetzung durchweg vollständig ermittelt war.

Als einfachste Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion (I) kam in Betracht der Ansatz

$$\left(\frac{-db}{dt}\right)_I = k_1 b, \quad (1)$$

wenn  $b$  die Konzentration der unterbromigen Säure bedeutet. Beobachtet wird aber die durch das Zusammenwirken sämtlicher Reaktionsmöglichkeiten stattfindende Gesamtabnahme von  $b$ . Nach dem früher Gesagten ergibt sich der auf die Reaktion (I) entfallende Anteil durch Differenzbildung zwischen Gesamtabnahme und dem Anteil der Reaktionsgruppe (II). Für die letzteren besteht die Beziehung

$$(-db)_{II} = -d B.$$

Infolgedessen ist  $(-db)_I = (-db)_{\text{gesamt}} - (-d B)$  und Gleichung (1) kann geschrieben werden:

$$\frac{(-db)_{\text{gesamt}} - (-d B)}{dt} = k_1 b$$

oder einfach

$$\frac{-(db - d B)}{dt} = k_1 b. \quad (2)$$

Leider ist diese Gleichung nicht integrierbar, weil bis nun der Mechanismus der zur Gruppe II gehörigen Reaktionen, d. h. die Beziehung zwischen  $(-d B)$  und  $b$  nicht bekannt ist. Man muß sich daher darauf beschränken, anstatt der Differentialgleichung (2) die entsprechende Differenzengleichung

$$\frac{-(\Delta b - \Delta B)}{\Delta t} = k_1 \cdot b_{\text{mittel}} \quad (3)$$

für die Berechnung der Versuche zu verwenden.

## 6. Ausführung und Berechnung der Zersetzungsversuche

Die Versuche über die Zersetzung der unterbromigen Säure wurden in einem elektrisch geheizten und auf  $15,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$  regulierten Thermostaten aus Glas ausgeführt. Die Versuchsanordnung war sehr einfach. Das Zersetzungsgefäß war ein etwa  $500 \text{ cm}^3$  fassender Kolben mit Gas-Ein- und Ableitungsrohr, der von einer doppelten Hülle aus dichtem schwarzen Baumwollstoff umgeben war. Bei den Versuchen mit Gasstrom wurde Stickstoff aus einer Stahlflasche mittels eines Le Rosignolventils entnommen. Die Konstanthaltung seiner Strömungsgeschwindigkeit bot infolge der langen Dauer der einzelnen Versuche, insbesondere bei größerer Geschwindigkeit, wo der Druck in der Stahlflasche rasch abnahm, recht große Schwierigkeiten. Die Messung



erfolgte durch einen ebenfalls im Thermostaten eingesenkten Kapillarenströmungsmesser mit drei durch Hähne beliebig einschaltbaren Kapillarröhren für verschiedene Bereiche der Strömungsgeschwindigkeit. Dann passierte der Gasstrom entweder eine im Thermostaten befindliche Waschflasche mit destilliertem Wasser oder strich über Wasser hin, das sich in einem Gefäß befand, welches im wesentlichen eine etwa 2 cm weite, wagerecht liegende, längere Glasröhre war. Dies diente dazu, um den Gasstrom mit Wasserdampf von ungefähr demselben Partialdruck zu beladen, wie er über der Lösung im Zersetzungskolben herrschte, und eine Fortführung von Wasser während der lange dauernden Versuche zu verhindern. Die Entnahme der Proben erfolgte durch Pipettieren und zwar wurden die zusammengehörigen Proben mit einer und derselben Pipette möglichst schnell hintereinander entnommen. Die etwas umständliche Probeentnahme mit einer dreiteiligen Pipette bot keine Vorteile und wurde deshalb bald aufgegeben. Als Titrierflüssigkeiten dienten: 0,1-normale Natriumthiosulfatlösung, 0,1-normale eisenfreie Salzsäure, 0,1-normale Natriumarsenitlösung, die mit Natriumkarbonat versetzt war und ständig unter einer Kohlen-säureatmosphäre gehalten wurde, und 0,05-normale Jodlösung.

In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Die Geschwindigkeit des Stickstoffstromes ist, soweit sie gemessen wurde, in Litern/Minute angegeben, alle Konzentrationen in Millimolen im Liter. Die Korrekturen auf Grund des Salpetersäuregehaltes sind bereits berücksichtigt. Die *B*-Werte sind die nicht korrigierten Originalwerte der Bestimmung Nr. 2 (vgl. S. 95) und zwar in Milliäquivalenten im Liter. Die Wasserstoffionenkonzentrationen sind durch Summierung der Molenzahlen von Salpetersäure

Tabelle 5

Nr.	Stickstoff- strom	[HNO <sub>3</sub> ]	Stun- den	[Br <sub>2</sub> ]	[HBrO]	[HBrO <sub>3</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]	B	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^5$
64	sehr schwach	5	0	5	159	52	58	415	—	—
			24	(-1)	115	61	66	415	13	10
			48	8	80	65	71	400	9	9
			73	2	72	67	72	400	4	6
			97	6	54	69	75	395	9	14
			119	8	42	70	76	388	5	10
65	sehr schwach	21	0	31	188	44	65	386	—	—
			22	6	125	54	74	372	14	9
			49	13	82	62	82	368	14	13
			76	14	53	67	87	365	14	21
			99	12	48	68	89	365	4	9
			122	10	44	69	90	366	5	10
			171	14	32	70	91	363	4	11
			195	10	31	71	92	364	3	8

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Stickstoff- strom	[HNO <sub>3</sub> ]	Stun- den	[Br <sub>2</sub> ]	[HBrO]	[HBrO <sub>3</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]	B	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^5$
66	0,04	12	0	32	298	28	40	427	—	—
			24	7	145	57	69	418	27	12
			48	5	104	65	77	415	13	10
			72	1	83	68	80	412	8	9
			96	5	68	71	83	410	7	9
			120	9	55	72	84	404	5	8
			144	5	52	74	86	407	5	9
			168	4	47	75	87	408	4	8
			192	5	41	75	87	406	4	9
			217	3	40	76	88	406	1	3
			240	2	35	77	89	406	6	15
68	0,38	4	0	—	130	6	10	154	—	—
			10	4	109	8	13	147	12	10
			34	1	86	12	17	142	8	8
69	0,38	9	0	2	209	41	49	403	—	—
			8	4	167	47	56	394	22	12
			32	4	109	57	66	387	15	11
			56	5	82	62	70	381	9	10
			80	2	67	64	73	377	6	8
			104	2	58	65	74	375	5	8
			125	3	50	66	75	372	4	8
			152	3	42	67	76	370	5	11
			176	4	34	68	77	364	2	6
			200	5	28	68	77	360	3	9
70	—	6	0	15	263	6	12	288	—	—
			24	62	140	28	34	275	23	11
			50	73	99	36	41	272	12	10
			73	78	80	39	45	270	8	9
			121	80	59	43	49	268	6	9
			143	79	53	44	50	268	5	9
			167	78	47	45	51	267	4	8
			191	76	43	46	52	267	4	8
			215	73	41	46	52	267	1	2
			239	65	37	47	53	266	3	8
71	0,03	15	0	2	185	53	67	434	—	—
			24	2	120	64	79	427	16	10
			49	3	92	70	85	427	11	10
			73	2	76	73	88	427	8	9
			97	2	66	75	89	424	4	6
			122	3	58	76	91	423	5	7
			146	1	51	77	92	423	5	10
			170	1	48	78	92	421	1	2
			194	1	43	79	93	421	5	10
			218	2	38	79	94	419	3	8

und Bromsäure berechnet unter der gewiß berechtigten Annahme, daß diese beiden starken Säuren in den vorliegenden Konzentrationen vollständig dissoziiert sind und HBrO neben ihnen überhaupt nicht in Betracht kommt. Die Werte von  $k_1$  sind nach Gleichung (3) berechnet. Sämtliche Zahlen der Tabelle sind gekürzte bzw. abgerundete Werte.

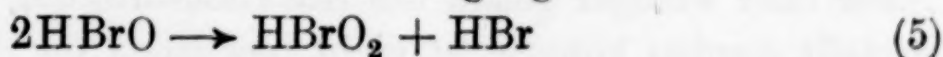


Besondere Beachtung verdient der Versuch 70, welcher ohne Gasstrom durchgeführt wurde. Die Tatsache, daß die  $B$ -Werte hier in ähnlicher Weise abnehmen wie bei den übrigen Versuchen, zeigt, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen tatsächlich eine Reaktion II existiert und die Abnahme der  $B$ -Werte nicht bloß durch die Wegführung von unterbromiger Säure durch den Gasstrom erklärt werden kann.

Die Konstanten zeigen, trotz starker Unregelmäßigkeiten doch bei sämtlichen Versuchen einen deutlich erkennbaren Gang nach abwärts, woraus auf eine zu niedrige Potenz von  $b_{\text{mittel}}$  in Gleichung (3) geschlossen werden kann. Es wurden deshalb Werte  $k_2$  nach dem Ansatz

$$\frac{-(\Delta b - \Delta B)}{t} = k_2 \cdot (b_{\text{mittel}})^2 \quad (4)$$

berechnet, die in der letzten Spalte der Tabellen verzeichnet sind. Es sind zwar weitere Schwankungen vorhanden, doch erlaubt Versuch 70 mit recht gut beisammenliegenden  $k_2$ -Werten den Schluß, daß Unregelmäßigkeiten des Gasstromes die Ursachen der Schwankungen sind. Ein deutlicher Gang ist jedenfalls nicht zu erkennen. Man kann deshalb annehmen, daß für die Reaktion I der Vorgang



maßgebend ist. Dieses sehr plausible Ergebnis steht mit dem Befunde von A. SKRABAL<sup>1)</sup> in teilweiser Übereinstimmung, der für die Zersetzung der Hypobromite in schwach alkalischer Lösung die Gleichung aufstellte:

$$\frac{-d[\text{HBrO}]}{dt} = [\text{H}^+][\text{Br}^-] \cdot K [\text{HBrO}]^2 \quad ^2)$$

Diese letzte Gleichung verlangt einen Einfluß der Wasserstoff- und der Bromionen auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten. Die Konzentration der Wasserstoffionen ändert sich hier innerhalb jedes Versuches in verschiedenem, bei Versuch 70 in ganz bedeutendem Maße und ist, wenn man alle Versuche vergleicht, ungefähr über eine Zehnerpotenz variiert. Es ist aber kein Zusammenhang mit den  $k_2$ -Werten erkennbar. Die Konzentration der Bromionen ist gemäß der Zusammensetzung der Versuchslösungen äußerst klein. Aus dem Werte für die Hydrolysenkonstante des Broms,

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{HBrO}]}{[\text{Br}_2]} = 5,2 \cdot 10^{-9} \quad ^3)$$

<sup>1)</sup> A. SKRABAL, Monatsh. f. Chem. 30 (1909), 51.

<sup>2)</sup> l. c. S. 56.

<sup>3)</sup> Bei 25° C; vgl. W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. 32 (1910), 932; 33 (1911), 1487.

ergibt sich, daß diese Konzentration 6—7 Zehnerpotenzen kleiner sein dürfte als die Konzentrationen der analytisch erfaßbaren Molekelarten. Da ein rein katalytischer Einfluß dieses Ions kaum in Frage kommt, ist es von vorneherein nicht wahrscheinlich, daß es in so kleiner Konzentration sich überhaupt bemerkbar macht.

Was die Gasgeschwindigkeit betrifft, so ist auch diesbezüglich eine gesetzmäßige Beeinflussung der Reaktion I nicht ersichtlich.

#### 7. Über bromige Säure als Zwischenprodukt bei der Zersetzung der unterbromigen Säure

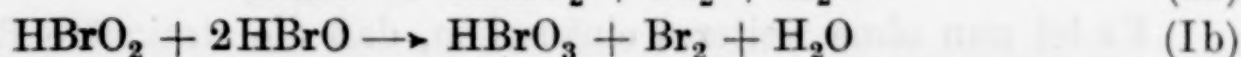
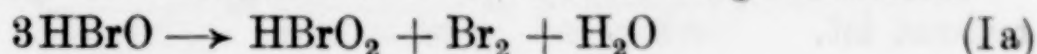
Wenn auch die einfache Beziehung (4) sehr plausibel und eben wegen ihrer Einfachheit sehr befriedigend erscheint, so gibt doch andererseits die aus ihr gezogene Folgerung (5) zu Bedenken Anlaß. Wenn nämlich die hiernach durch die primäre Reaktion zweier  $\text{HBrO}$ -Molekel entstehende bromige Säure nicht praktisch momentan durch eine Folgereaktion verschwindet, so könnte sie in analytisch merkbaren Konzentrationen auftreten und dann wäre die Auswertung der Analysenresultate unvollständig und unrichtig. Die Tatsache, daß unter der Annahme des Nichtvorhandenseins von bromiger Säure mehr oder weniger genau die Reaktionsordnung der Zersetzung festgestellt werden konnte, ist nicht beweisend für die Richtigkeit dieser Annahme. Wenn nämlich die bromige Säure als das Zwischenprodukt zweier Folgereaktionen auftritt, deren Geschwindigkeitskonstanten voneinander sehr verschieden sind, ohne daß aber die eine selbst praktisch unendlich groß ist, so könnten diese Konstanten in einem solchen Verhältnis stehen, daß praktisch nur die langsamere der beiden Reaktionen, also der kleinere Koeffizient, gemessen werden kann.<sup>1)</sup> Um dann eine Störung durch die andere Reaktion feststellen zu können, müßten die  $k_2$ -Werte viel exakter bestimmt sein, als dies hier geschehen konnte. Es wurde daher versucht, auf anderen Wegen Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob bromige Säure auftritt oder nicht.

Die Konzentration eines Zwischenproduktes muß im allgemeinen, welchen Gesetzen auch immer der Reaktionsverlauf gehorcht, von Null beginnen, durch ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum gehen und dann wieder asymptotisch gegen Null abnehmen. Zur Zeit des Maximums sind die Geschwindigkeiten der zwei Folgereaktionen, durch die der Zwischenstoff entsteht bzw. verschwindet, gleich, vorher

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. für Folgereaktionen erster Ordnung auch E. RAKOWSKY, Z. phys. Chem. 57 (1907), 321.



ist die der ersten größer, nachher die der zweiten. Beim vorliegenden Beispiel wäre also die Reaktion I in die beiden Folgereaktionen



zu zerlegen und die Geschwindigkeiten auf die in den Reaktionsgleichungen stehenden Mengen zu beziehen.

Für diese Reaktionen kann man ähnliche Bilanzen der Äquivalentumsätze aufstellen, wie dies früher für die Reaktionen (I) und (II) geschehen ist. Zuvor ist es aber notwendig, zu den früheren Aufstellungen eine Bemerkung zu machen. Bei der praktischen Ausführung der Versuche war selbstverständlich weder der extreme Fall des unendlich schnellen Gasstromes noch der gegenteilige eines vollständig abgeschlossenen Systems verwirklicht, da auch bei den Versuchen ohne Gasstrom ein freiwilliges Entweichen von Brom aus der Lösung und dem Zersetzungskolben stattfand. Man sieht aus den Aufstellungen M und N, daß für den unendlich schnellen Gasstrom das Verhältnis

$$\frac{(-\Delta A)_I}{(-\Delta C)_I} = 0,4$$

wäre, für das abgeschlossene System aber Null, für Gasströme endlicher Geschwindigkeit Zwischenwerte.

Der unendlich schnelle Gasstrom hätte die Wirkung, daß das in jedem Augenblicke gebildete Brom sofort entfernt, seine Konzentration in der Lösung also ständig auf Null gehalten wird.<sup>1)</sup> Aber auch für einen Gasstrom endlicher Geschwindigkeit muß sich, da die Zersetzung sehr langsam vor sich geht, früher oder später ein Zustand einstellen, in welchem das in jedem Augenblicke entstehende Brom sofort wieder entfernt wird bis auf eine Restkonzentration, die je nach der Gasgeschwindigkeit von Null verschieden, aber stationär ist. Die Spalte  $[\text{Br}_2]$  in den Tabellen zeigt die Richtigkeit dieser Annahme. Wenn auch der funktionale Zusammenhang zwischen Gasgeschwindigkeit und stationärer Bromkonzentration nicht ersichtlich ist — es sind offenbar dieselben Ursachen wirksam, die auch das Verhältnis  $\text{HBrO}/\text{Br}_2$  in dem abströmenden Gas beeinflussen — und der  $\text{Br}_2$ -Wert innerhalb eines Versuches stark schwankt, so ist die obige Forderung doch annähernd erfüllt. Die Schwankungen der  $\text{Br}_2$ -Werte müssen teils Versuchsfehlern, insbesondere Unregelmäßigkeiten des sehr schwer absolut konstant zu haltenden Gasstromes zugeschrieben werden,

<sup>1)</sup> Die Wegführung von  $\text{HBrO}$  durch den Gasstrom gehört zur Reaktionsgruppe II, bei diesen Betrachtungen, die sich nur auf Vorgänge der Reaktion (I) beziehen, daher nicht zu berücksichtigen.

teils dem Umstande, daß der im allgemeinen recht kleine  $\text{Br}_2$ -Wert als letzte Differenzgröße aus den viel größeren Analysenzahlen errechnet ist.

Es ist nun ohne weiteres einzusehen, daß die stationäre Bromkonzentration in dem Schema N wohl die Einzelwerte von A und C beeinflußt, hingegen  $-\Delta A$  und  $-\Delta C$  nicht, daher gilt auch für Versuche, die zwar nicht mit einem unendlich schnellen Gasstrom, aber während des ganzen Versuches konstanten Bedingungen für das Entweichen des Broms ausgeführt sind, sind die Beziehung

$$\frac{(-\Delta A)_t}{(-\Delta C)_t} = 0,4.$$

aber nur dann für die ganze Dauer des Versuches, wenn die Reaktion (I) nicht in Folgereaktionen vergleichbarer Geschwindigkeit zerlegt werden muß. Wenn man aber das Vorhandensein der Reaktionen (Ia) und (Ib) annimmt, dann ist das Schema N entsprechend zu zerlegen. Es ergibt sich hierbei jedoch eine Schwierigkeit, die daher rührt, daß die bromige Säure und somit auch ihre spezifischen Reaktionen nicht bekannt sind.

Man kann zweierlei Annahmen machen: Entweder verhält sich die bromige Säure wie unterbromige Säure und reagiert außer mit Jodwasserstoffsäure auch mit Arsenitlösung oder sie zeigt das Verhalten der Bromsäure und ist gegen Arsenitlösung unwirksam. Für den ersteren Fall gilt:

Reaktion Ia				Reaktion Ib			
	links	rechts			links	rechts	
A	6	4	$-\Delta A = 2$	A	8	6	$-\Delta A = 2$
B	3	3	$-\Delta B = 0$	B	5	5	$-\Delta B = 0$
C	6	4	$-\Delta C = 2$	C	8	0	$-\Delta C = 8$

Für den zweiten Fall gilt:

Reaktion Ia				Reaktion Ib			
	links	rechts			links	rechts	
A	6	4	$-\Delta A = 2$	A	8	6	$-\Delta A = 2$
B	3	3	$-\Delta B = 0$	B	5	5	$-\Delta B = 0$
C	6	0	$-\Delta C = 6$	C	4	0	$-\Delta C = 0$

Diese Beziehungen gelten für das nicht abgeschlossene System und für die in den Reaktionsgleichungen stehenden Mengen. Für diese werden nun im allgemeinen die Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen verschieden sein. Bezeichnet man sie mit  $m$  und  $n$ , dann ist für die gesamte Reaktionsfolge, wenn  $\text{HBrO}_2$  sich wie  $\text{HBrO}$  verhält,

$$\frac{(-\Delta A)_t}{(-\Delta C)_t} = \frac{2m + 2n}{2m + 8n} = \frac{m + n}{m + 4n}$$



wenn aber  $\text{HBrO}_2$  sich wie  $\text{HBrO}_3$  verhält, dann gilt:

$$\frac{(-\Delta A)_1}{(-\Delta C)_1} = \frac{2m + 2n}{6m + 4n} = \frac{m + n}{3m + 2n}.$$

Im Konzentrationsmaximum von  $\text{HBrO}_2$  sind die Geschwindigkeiten der beiden Folgereaktionen einander gleich, also  $m = n$ , und man erhält für diesen Zeitpunkt in jedem Falle, wie leicht ersichtlich,

$$\frac{(-\Delta A)_1}{(-\Delta C)_1} = 0,4.$$

Im Anfange der Zersetzung geht jedoch fast nur die Reaktion (Ia) vor sich, gegen Ende zu fast nur die Reaktion (Ib). Das heißt, daß  $m$  bzw.  $n$  sehr klein wird und man erhält für  $(-\Delta A)_1/(-\Delta C)_1$  folgende Grenzwerte:

	$\text{HBrO}_2 \sim \text{HBrO}$	$\text{HBrO}_2 \sim \text{HBrO}_3$
Reaktionsbeginn	1,00	0,33
Reaktionsende	0,25	0,50

Der Wert von  $(-\Delta A)_1/(-\Delta C)_1$  wäre also keinesfalls während der ganzen Versuchsdauer konstant, sondern würde, je nach den Eigenschaften der bromigen Säure, einen Gang hinauf oder hinunter zeigen und im Konzentrationsmaximum von  $\text{HBrO}_2$  durch den Wert 0,4 hindurchgehen. Ob dieser Gang tatsächlich beobachtet werden könnte, das ist von vorneherein nicht zu entscheiden. Jedenfalls würde dies schwieriger sein, wenn sich  $\text{HBrO}_2$  wie  $\text{HBrO}_3$  verhält, da hier die beiden Grenzwerte verhältnismäßig nahe beisammen liegen und bei großen Versuchsfehlern der Gang vollständig überdeckt werden könnte.

Es ist aber praktisch gar nicht einmal möglich, die Grenzwerte zu beobachten. Daß für den vollständigen Ablauf der Zersetzung sehr lange Zeiten erforderlich sind, ist bereits früher ausführlich dargelegt worden. Aber auch der wirkliche Beginn der von reiner unterbromiger Säure ausgehenden Reaktion ist nicht beachtbar, da sich ein Teil der Säure stets bereits während der Herstellung zersetzt. Immerhin erfassen die in der Tabelle 5 angeführten Versuche zusammen einen recht ansehnlichen Bereich von Zersetzungszuständen der unterbromigen Säure. Der erste Wert der korrigierten, d. h. um den  $\text{HNO}_3$ -Wert vermehrten Größe  $B$  kann als ein ganz rohes Maß für die wirkliche, nicht beobachtbare Anfangskonzentration der unterbromigen Säure verwendet werden. Bezeichnet man diesen Wert mit  $B_{\text{kor.}}$ , so ist das Verhältnis  $b/B_{\text{kor.}}$  der Bruchteil noch vorhandener unterbromiger Säure. Die kleine Tabelle 6 zeigt, wie sich dieses Verhältnis bei den erwähnten Versuchen ändert.

Tabelle 6

Versuchs- Nr.	$b/B_{\text{kor.}}$		Versuchs- Nr.	$b/B_{\text{kor.}}$	
	Erster Wert	Letzter Wert		Erster Wert	Letzter Wert
64	0,38	0,10	69	0,51	0,07
65	0,46	0,08	70	0,90	0,13
66	0,68	0,08	71	0,41	0,08
68	0,83	0,54			

Die Versuche umfassen also insgesamt ein Intervall von 10% bis 93% Zersetzung.

Liegt nun das Konzentrationsmaximum der bromigen Säure außerhalb dieses Intervalls, so müßte ein deutlicher Gang der Werte  $(-\Delta A)_t/(-\Delta C)_t$  zu dem Werte 0,4 hin oder von ihm weg, er selbst aber nicht beobachtet werden. Liegt jedoch das Maximum innerhalb des Intervalls, so müßte der entsprechende Gang der  $(-\Delta A)_t/(-\Delta C)_t$ -Werte durch 0,4 hindurchgehen. Ein sehr flaches Maximum, das praktisch über das ganze Intervall sich erstreckt, ist bei der Langsamkeit der Zersetzung unwahrscheinlich<sup>1)</sup>, da diesfalls ziemlich bedeutende absolute  $\text{HBrO}_2$ -Mengen auftreten müßten. Daß dies aber nicht der Fall ist, konnte auf folgende Weise festgestellt werden.

Wenn auch die Brombestimmung nach der Phenolmethode keine vollständig einwandfreien Ergebnisse liefern konnte, so können sie doch in der Größenordnung und für Kontrollzwecke als richtig gelten. Es wurde nun bei einigen Probeentnahmen und zwar gleichzeitig mit der Probe für die Nitrometerbestimmung auch eine Probe für eine Brombestimmung nach der Phenolmethode gezogen, so daß der zugehörige  $b$ -Wert auf zwei voneinander unabhängige Arten erhalten werden konnte. Nachstehend sind diese Bestimmungen nebeneinander angeführt:

Versuch	Messung	$b_{\text{Phenol}}$	$b_{\text{Nitrometer}}$
67	4	78,5	78,8
69	2	167,4	166,7
69	10	28,6	28,3
61	2	120,1	119,8

Die gute Übereinstimmung darf als ein Hinweis dafür angesehen werden, daß tatsächlich keine mit gewöhnlich analytischen Methoden erfaßbaren Mengen eines oxydierenden Stoffes neben den bisher angenommenen in der Lösung vorhanden sind.

<sup>1)</sup> Die beiden Folgereaktionen müßten während dieser ganzen Zeit mit untereinander gleicher Geschwindigkeit verlaufen!



Wenn sich also in dem untersuchten Intervall von 10% bis 93% Zersetzung überall der Wert 0,4 für  $(-\Delta A)/(-\Delta C)_t$  ergibt, so ist weder innerhalb noch außerhalb dieses Intervalls  $\text{HBrO}_2$  in meßbarer Konzentration vorhanden.

Mit Rücksicht auf die ziemlich bedeutenden Versuchsfehler erwies es sich als vorteilhaft, die Werte  $(-\Delta A)/(\Delta C)_t$  sowie ihre eventuelle Änderung nicht zu berechnen, sondern sie graphisch darzustellen. Es zeigte sich, daß wohl ein starkes Pendeln um den Wert 0,4 stattfindet, jedoch keine einsinnige Änderung. Für das starke Schwanken der Werte sind in erster Linie die Unregelmäßigkeiten des Gasstromes verantwortlich zu machen. Voraussetzung ist ja eine absolut stationäre Bromkonzentration und nur in dem Maße, als diese Bedingung erfüllt ist, kann dies auch für die Beziehung

$$\frac{(-\Delta A)_t}{(-\Delta C)_t} = 0,4$$

der Fall sein.

Es darf also als erwiesen gelten, daß bromige Säure in keinem Stadium der Zersetzungsreaktion in meßbaren Mengen auftritt, sondern durch die Reaktion (Ib) praktisch momentan verbraucht wird.

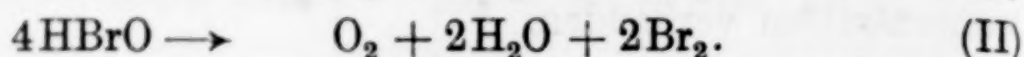
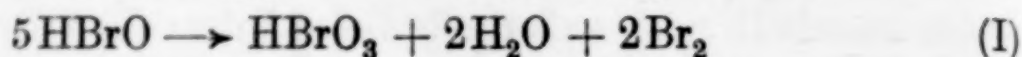
#### Zusammenfassung

1. Die Herstellung der unterbromigen Säure erfolgt am besten aus konzentrierter Silbernitratlösung und reinem Brom mit darauf folgender Vakuumdestillation. Es scheint, daß eine wesentlich größere Konzentration als 0,3-molar infolge der Zersetzlichkeit von  $\text{HBrO}$  nicht erreicht werden kann.

2. Jede unterbromige Säure enthält stets auch ihre Zersetzungsprodukte, nämlich Bromsäure und elementares Brom, was in früheren Arbeiten nicht durchwegs berücksichtigt wurde. Ist sie aus Silbernitrat hergestellt, so ist auch nach der Destillation außerdem Salpetersäure vorhanden. Für die Bestimmung der Salpetersäure kommt nur die Nitrometermethode in Betracht. Die für kleine Mengen besonders geeignete Nitrometermethode von A. KLEMENC und E. HAYEK mußte der Zusammensetzung der Lösung entsprechend ergänzt werden.

3. Vorläufig nicht zu erklärende Unregelmäßigkeiten bei der Destillation und die Zersetzlichkeit der unterbromigen Säure machen es fast unmöglich, Lösungen bestimmter Konzentration und Zusammensetzung willkürlich herzustellen, doch ist die Zersetzlichkeit anfangs zwar anscheinend groß, wird aber bald geringer, so daß sie bequem untersucht werden kann.

4. Für die Zersetzung wurden zwei gleichzeitig verlaufende, jedoch voneinander unabhängige Mechanismen angenommen:



Im Dunkeln, bei 15° C, ist bei weitem Reaktion (I) vorherrschend.

5. Die Reaktion (I) ist in bezug auf die Konzentration der unterbromigen Säure von zweiter Ordnung. Eine Beeinflussung durch Wasserstoffionen konnte nicht festgestellt werden. Auch das Durchperlen eines Stickstoffstromes zeigt keinen gesetzmäßigen Einfluß.

6. Die Zersetzung dürfte über die bromige Säure führen, doch tritt diese nicht in meßbarer Konzentration auf.

**Wien,** *Erstes chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1930.



## Selenzellen als Kolorimeter

### III. Mitteilung<sup>1)</sup>

VON ALEXANDER MICKWITZ

Mit 3 Figuren im Text

#### Löslichkeit von Nickelsulfid und Kobaltsulfid

Im folgenden wird über Lichtabsorptionsmessungen an kolloidalen Nickelsulfid- und Kobaltsulfidlösungen berichtet.

Durch Extrapolation der gewonnenen Absorptionskurven bis zum Lichtdurchlässigkeitswerte des reinen Wassers bestimmte ich die noch wenig untersuchte Löslichkeit dieser Sulfide in der gleichen Weise, wie früher beim Eisensulfid und Bleisulfid.<sup>2)</sup>

Der Meßgang war im wesentlichen derselbe, wie bei meinen früheren Untersuchungen<sup>3)</sup>; als eigentliches Meßinstrument benutzte ich aber an Stelle des Spiegelgalvanometers das sog. Mavometer der Firma Gossen. Das Selenzellenkolorimeter beansprucht bei diesem Aufbau weniger Raum und kann im Laboratorium bequemer gebraucht werden. Ich benutzte Absorptionsgefäße von 10 cm und 15 cm Schichtstärke.

Das Mavometer diente nicht nur zur Messung der Lichtströme, sondern konnte auch, zwecks Prüfung der Spannungen, durch Schlüsselschalter wahlweise an die Lampe bzw. Zelle gelegt werden (Lampe 5 Volt, Zelle 25 Volt).

#### Kolloidale Nickelsulfidlösungen

0,479 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  löste ich in 100 cm<sup>3</sup> Wasser auf; Konz. = 0,10% met. Ni (= Lös. A<sub>1</sub>); 10 cm<sup>3</sup> A<sub>1</sub> wurden auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt (= Lös. A<sub>2</sub>) Konz. = 0,010% met. Ni; die Nickelsulfidlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:  
75 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + n cm<sup>3</sup> A<sub>2</sub> + 1 cm<sup>3</sup> 2,4% Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O-Lös. + 1 cm<sup>3</sup> 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O-Lös. (bzw. 0,5 cm<sup>3</sup> 20% iger)<sup>4)</sup>, das Ganze auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt.

<sup>1)</sup> A. MICKWITZ, Selenzellen als Kolorimeter. Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 285; 176 (1928), 271.

<sup>2)</sup> A. MICKWITZ, l. c. 171 (1928), 305; 176 (1928), 277.

<sup>3)</sup> A. MICKWITZ, l. c. 171 (1928), 293; 176 (1928), 273.

<sup>4)</sup> Durch den Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Zusatz wurde auch hier, wie bei meinen früheren Untersuchungen, die Oxydation der äußerst oxydablen Systeme erheblich verringert.

Nach Erreichung einer Lichtstromkonstanz bei zwischengeschalteter zu untersuchender Lösung, wurde letztere ausgegossen und das Gefäß mit reinem Wasser angefüllt; die intermittierenden Belichtungen setzte ich auch hier so lange fort, bis eine praktische Konstanz der Stromwerte = „Wasserlichtstrom“ erzielt wurde, der etwa 21 Skalenteilen gleich war; dabei konnte noch, dank einer Spiegelablesung, 0,1 Skt. abgeschätzt werden.

Die in Tabelle 1 vermerkten Lichtstromwerte sind auf einen Wasserlichtstrom = 20,0 umgerechnet; die gemessenen Wasserlichtstromwerte sind zur Beurteilung der möglichen Fehlergrenzen in die Tabelle aufgenommen worden. In der Regel wurde nach jeder Messung einer Ni-Lösung die Messung an reinem Wasser ausgeführt und auf diesen  $H_2O$ -Wert, = 20,0 gesetzt, der Wert für die vorhergehende Ni-Lösung errechnet.

Auf diese Weise wurde der Einfluß eventueller zeitlicher Schwankungen der Selenzelleneigenschaften verringert; in den meisten Fällen gab aber die Rechnung mit dem arithmetischen Mittel sämtlicher  $H_2O$ -Werte einer Serienuntersuchung einerseits, und den einzelnen  $H_2O$ -Mittelwerten, die den Ni-Sulfidmessungen unmittelbar folgten, andererseits, eine nur geringe Differenz, da bei jeder einzelnen Serienuntersuchung (Dauer einige Stunden) die  $H_2O$ -Werte gewöhnlich eine genügende Konstanz aufwiesen.

Tabelle 1  
Schichtstärke der Lösungen: 15 cm  
Fällung mit  $Na_2S$

	$n = 0,1$	0,2	0,3	0,4	Wasser
27. VIII.		19,6	19,3	19,2	21,3; 21,0; 20,9
28. VIII.	19,9	19,5		19,3	20,9; 20,9; 20,9
29. VIII.	19,9				21,0; 20,9; 20,7
Mittel:	19,90	19,55	19,3	19,25	

Die Zahlenwerte aus Tabelle 1 sind in Fig. 1 verzeichnet. Die Extrapolation dieser Absorptionskurve bis zur Lichtdurchlässigkeit für reines Wasser ergibt für die Löslichkeit des Nickelsulfids:  $0,8 \cdot 10^{-50}\%$  met. Ni. Zwecks Prüfung dieses Löslichkeitswertes wiederholte ich die Messungen an den mit  $Na_2S$  hergestellten Nickelsulfidlösungen in 10-cm-Gefäßen, wobei ich hier das Meßverfahren änderte und die jeweiligen Lösungen abwechselnd mit einer gleich starken Wasserschicht (im 2. Gefäß) verglich, und die Messungen so lange fortsetzte,



bis die Lichtstromwerte bei den Lösungen einerseits und bei zwischengeschaltetem Wasser andererseits, konstant wurden<sup>1)</sup>; dabei konnte der Einfluß etwaiger zeitlicher Schwankungen der Selenzelleneigenschaften noch weiter verringert werden. Die beiden bei diesen Messungen benutzten 10-cm-Gefäße wurden von mir auf ihre Lichtabsorption bei gleichen Bedingungen geprüft. Die Messungen, an zwei verschiedenen Tagen ausgeführt, ergaben:

	Gefäß A mit H <sub>2</sub> O	Gefäß B mit H <sub>2</sub> O
1. Serie	20,8	20,8
	21,8	20,8
	20,8	20,8
	20,8	20,8
	20,9	20,8
	20,8	20,8
2. Serie	20,5	20,6
	20,5	20,6
	20,5	20,6
Mittel:	20,73	20,73

Des weiteren untersuchte ich die Reinheit der benutzten Reagentien und des destillierten

Wassers, in dem ich (75 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 1 cm<sup>3</sup> 2,4%igen Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O-Lös. + 0,5 cm<sup>3</sup> 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O-Lös.) auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnte und mit dieser Lösung das Gefäß A anfüllte; das Gefäß B wurde mit reinem Wasser beschickt; das Ergebnis der Messungen war:

	Gefäß A mit der Lös.	Gefäß B mit H <sub>2</sub> O
1.	20,8	20,9
	20,9	20,9
	20,8	20,8
Mittel:	20,83	29,87
2.	20,8	20,8
	20,8	20,8
	20,8	20,8
Mittel:	20,80	20,80

Bei den Messungen der kolloidalen Nickelsulfidlösungen (mit Na<sub>2</sub>S hergestellt) erhielt ich folgende Werte:

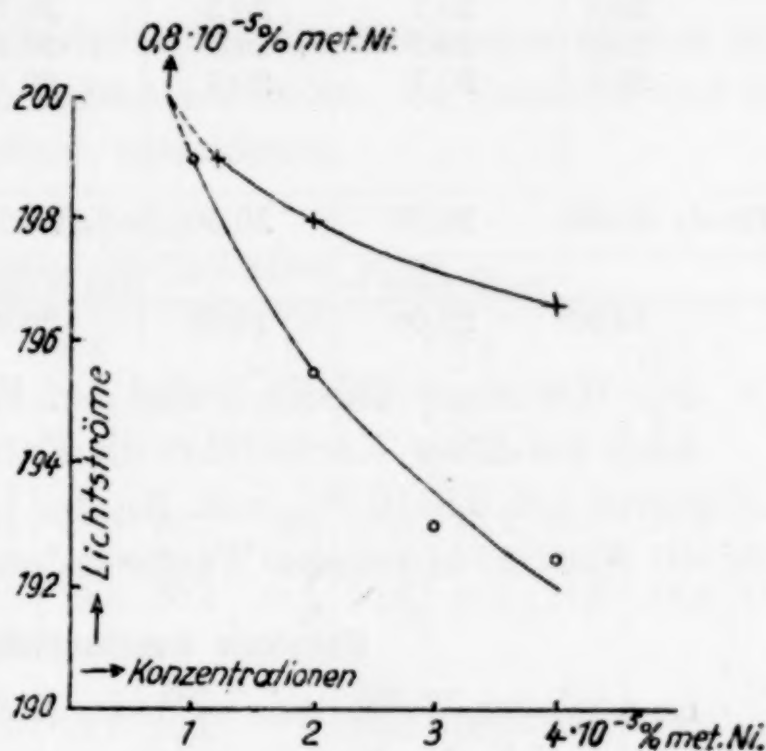


Fig. 1. Absorptionskurven der kolloidalen Nickelsulfidlösungen. Fällung mit Na<sub>2</sub>S  
Schichtstärke der Lösungen { O - 15 cm  
+ - 10 cm

<sup>1)</sup> Vgl. A. MICKWITZ, I. c., I. Mitteil. S. 293.

Tabelle 2  
Schichtstärke der Lösungen: 10 cm

Konz.: $12 \cdot 10^{-60}/_0$ met. Ni		Konz.: $20 \cdot 10^{-60}/_0$ met. Ni		Konz.: $40 \cdot 10^{-60}/_0$ met. Ni	
Lösung	Wasser	Lösung	Wasser	Lösung	Wasser
20,6	20,7	20,5	20,7	20,6	20,9
20,6	20,7	20,5	20,7	20,6	21,0
20,6	20,7	20,5	20,7	20,6	21,0
				20,6	20,9
					20,9
Mittel: 20,60	20,70	20,50	20,70	20,60	20,94
19,90	bei Wasser = 20,00	19,80	bei Wasser = 20,00	19,66	bei Wasser = 20,00

Die Werte aus Tabelle 2 sind auf Fig. 1 verzeichnet.

Auch bei dieser Kurve führt die Extrapolation zu einem Löslichkeitswerte von  $0,8 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Ni, der bedeutend kleiner ist, als der von O. WEIGEL in reinem Wasser gefundene.<sup>1)</sup>

#### Kolloidale Kobaltsulfidlösungen

In analoger Weise, wie es beim Nickel beschrieben worden ist, untersuchte ich die Kobaltsulfidlösungen.

2,47 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  löste ich in  $500 \text{ cm}^3$  Wasser auf; Konz. =  $0,10/_0$  met. Co (= Lös. A<sub>1</sub>);  $1,0 \text{ cm}^3$  A<sub>1</sub> verdünnte ich auf  $100 \text{ cm}^3$ ; Konz. =  $0,0010/_0$  met. Co (= Lös. A<sub>2</sub>).

( $75 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ cm}^3 10/_0 \text{ Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lös. +  $n \text{ cm}^3 \text{ A}_2$  + etwa 25 Perlen  $\text{H}_2\text{S}$ ) auf  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt; außer  $\text{H}_2\text{S}$  benutzte ich auch hier zu den Fällungen eine  $2,4/_0$ ige  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lös.

Tabelle 3  
Schichtstärke der Lösungen: 15 cm

	$n = 0,4$	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7	2,0	Wasser	
8. VIII.			19,4	19,0			18,4		17,7	21,4; 21,0; 20,9	Fällung mit $\text{H}_2\text{S}$
9. VIII.			19,6	19,3			18,4		18,0	21,0; 20,9; 21,2	
11. VIII.			19,3				18,3		17,5	21,3; 21,0	
13. VIII.				19,2			18,6		17,7	21,2; 21,1; 21,0	
13. VIII.		19,1			19,0	18,6				21,3; 21,7; 21,9	
14. VIII.	19,8	19,5					18,4	18,5		21,2; 21,0; 21,0	
14. VIII.	19,8										
15. VIII.	19,7	19,6			19,2	18,9		18,4	17,8	21,2; 21,1; 21,1 20,9; 21,2; 20,8	Fällung mit $\text{Na}_2\text{S}$
Mittel:	19,77	19,40	19,43	19,17	19,10	18,75	18,42	18,45	17,74		
25. VIII.		19,2		18,6					17,3	21,1; 21,0	
26. VIII.	19,7	19,2		18,7					17,6	21,3; 21,1; 20,9; 20,9	
Mittel:	19,7	19,20		18,65					17,45		

<sup>1)</sup> O. WEIGEL, Z. phys. Chem. 58 (1907), 294.  $\text{NiS}$ :  $39,87 \cdot 10^{-6}$  Mol/Liter =  $0,23 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Ni.



In Tabelle 3 sind die gemessenen Lichtstromwerte, auf einen Wasserlichtstrom = 20,0 umgerechnet, eingetragen.

Die Zahlenwerte aus Tabelle 3 sind in Fig. 2 und 3 eingetragen. Die Extrapolation der Kurve auf Fig. 2 ergibt: Löslichkeit des Kobaltsulfids:  $0,3 \cdot 10^{-5}\%$  met. Co.

Auch beim Kobalt wiederholte ich die Messungen an den mit  $\text{Na}_2\text{S}$  hergestellten Lösungen in 10-cm-Gefäßen. In Tabelle 4 sind die dabei gewonnenen Meßresultate verzeichnet.

Tabelle 4  
Schichtstärke der Lösungen: 10 cm

met. Co $5 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $10 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $15 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $20 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $25 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $40 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O	met. Co $50 \cdot 10^{-6}\%$	H <sub>2</sub> O
20,7	21,1	20,1	21,2	18,8	20,4	18,8	20,7	18,3	20,9	17,2	20,9	16,5	21,3
20,8	21,0	20,0	21,2	18,8	20,3	18,9	20,8	18,5	20,9	17,0	21,0	16,4	21,1
20,8	21,1	20,0	21,1	18,8	20,3	18,8	20,7	18,4	20,9	17,1	21,0	16,5	21,2
				18,7	20,3								
19,7	bei 20,0	18,9	bei 20,0	18,5	bei 20,0	18,2	bei 20,0	17,6	bei 20,0	16,3	bei 20,0	15,5	bei 20,0

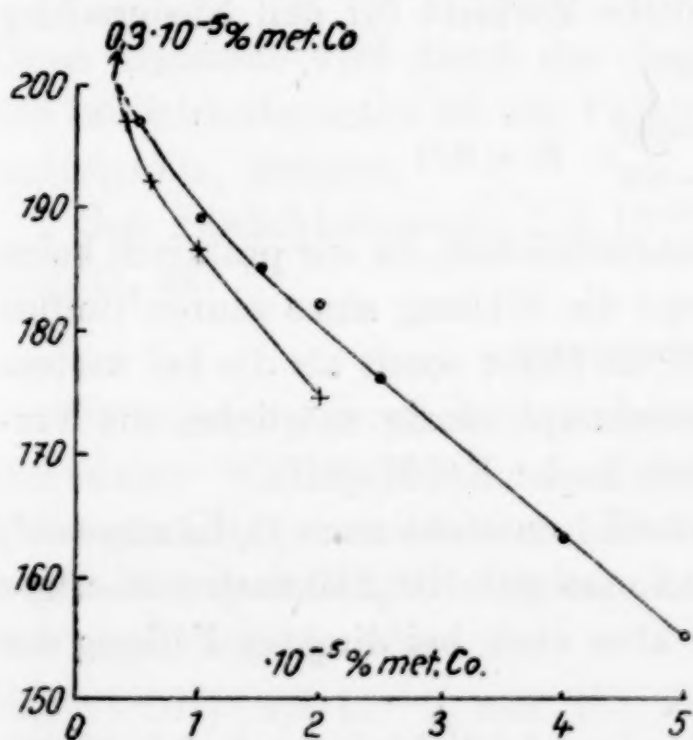


Fig. 2. Absorptionskurven der kolloidalen Kobaltsulfidlösungen. Fällung mit  $\text{Na}_2\text{S}$   
Schichtstärke der Lösungen:  $\begin{cases} \circ - 10 \text{ cm} \\ + - 15 \text{ cm} \end{cases}$

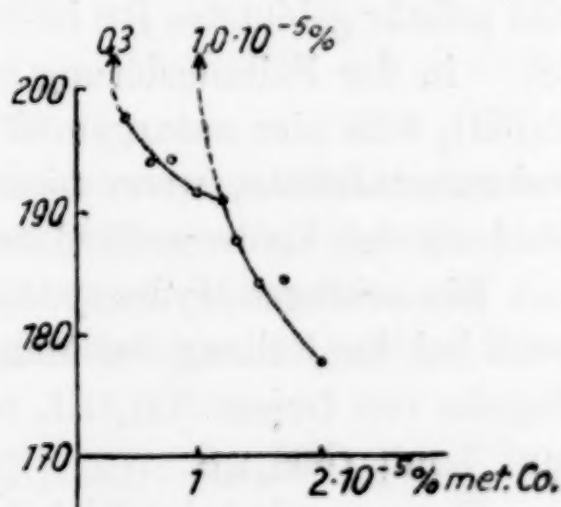


Fig. 3. Absorptionskurven der kolloidalen Kobaltsulfidlösungen. Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Schichtstärke der Lösungen 15 cm

Auch diese Messungen ergeben für die Löslichkeit des Kobaltsulfids  $0,3 \cdot 10^{-5}\%$  met. Co, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist.

Bei Anwendung von  $\text{H}_2\text{S}$  ist ein Knickpunkt der Absorptionskurve zu bemerken (Fig. 3), wobei hier die Extrapolation zwei Löslich-

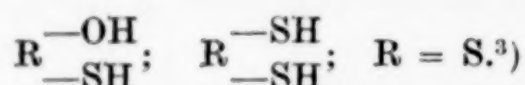
keitswerte ergibt:  $0,3 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co und  $1,0 \cdot 10^{-5}$  met. Co; die Annahme zweier Kobaltsulfidverbindungen scheint hier wahrscheinlich zu sein. Diese Löslichkeitswerte sind bedeutend kleiner, als der von O. WEIGEL für das Kobaltsulfid in reinem Wasser ermittelte.<sup>1)</sup>

### Theoretische Schlußfolgerungen

#### I. Fällung mit $\text{Na}_2\text{S}$

In einer wäßrigen 1-mol. Natriumsulfidlösung haben wir nach KNOX<sup>2)</sup> vorzugsweise  $(\text{OH})^-$  und  $(\text{SH})^-$ ; dabei ist noch zu bemerken, daß bei zunehmender Verdünnung die  $[\text{S}]^-$  sich bedeutend verringert und die  $[\text{SH}]^-$  und  $[\text{OH}]^-$  wächst.

Bei den von mir ausgeführten Fällungen der  $\text{N}^{++}$  und  $\text{Co}^{++}$  mit einer 2,4%igen  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (= etwa  $1/10$  Mol/Liter) haben wir es somit vorzugsweise, wenn nicht ausschließlich, mit  $(\text{SH})^-$  und  $(\text{OH})^-$  zu tun; des weiteren ist noch zu berücksichtigen, daß in der Endkonzentration bei meinen Versuchen das Natriumsulfit noch 100mal verdünnter war, und es deshalb berechtigt erscheint, beim Aufstellen der möglichen Reaktionsgleichungen nur mit den  $(\text{SH})^-$  und  $(\text{OH})^-$  zu rechnen. Als mögliche Formeln für den Niederschlag kämen die folgenden in Betracht:



Ein primär gebildetes RS ist unwahrscheinlich, da wir praktisch keine  $(\text{S})^-$  in der Fällungslösung haben; die Bildung eines sauren Sulfids  $\text{R}(\text{SH})_2$  fällt hier naturgemäß fort; es bleibt somit als die bei weitem wahrscheinlichste, wenn nicht überhaupt einzig mögliche, die Verbindung des Hydroxydhydrosulfids nach:  $\text{R}(\text{OH})(\text{SH})$ .

Ein analoges Hydroxydhydrosulfid entsteht nach G. LANDESEN<sup>4)</sup> auch bei der Fällung der Manganoionen mit  $\text{NH}_4\text{SH}$  nach vorheriger Zugabe von freiem  $\text{NH}_4\text{OH}$ , oder aber auch bei direkter Fällung der  $\text{Mn}^{++}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Der von mir beim Nickel gefundene Löslichkeitswert:  $0,8 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Ni könnte somit dem Nickelohydroxydhydrosulfid zugeschrieben werden, während der beim Kobalt ermittelte Wert:  $0,3 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co die Löslichkeit des  $\text{Co}(\text{OH})(\text{SH})$  ausdrücken würde.

<sup>1)</sup> O. WEIGEL, l. c. S. 294.  $\text{CoS}$ :  $41,62 \cdot 10^{-6}$  Mol/Liter =  $0,25 \cdot 10^{-30}/_0$  met. Co.

<sup>2)</sup> J. KNOX, Z. Elektrochem. **12** (1906), 477.

<sup>3)</sup> Mit „R“ bezeichne ich hier 1 Kobalt- bzw. 1 Nickelatom.

<sup>4)</sup> G. LANDESEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 291 u. 293.

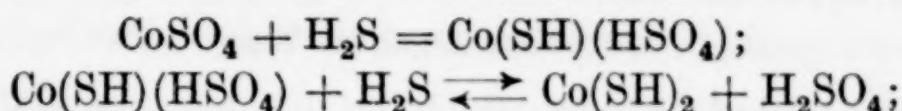


II. Fällung mit  $H_2S$ 

Die Extrapolation des oberen Kurvenastes auf Fig. 3 ergibt einen Löslichkeitswert von  $0,3 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co; diese Übereinstimmung mit der  $Na_2S$ -Fällung (Fig. 2) berechtigt uns auch hier die Verbindung  $Co(SH)(OH)$  anzunehmen.

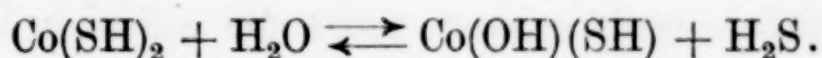
Die Extrapolation des unteren Kurvenastes führt zu einem Löslichkeitswerte von  $1,0 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co.

Beim Schwefelwasserstoffwasser haben wir vorzugsweise  $H^+$  und  $(SH)^{-1)}$  Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf wäre hier:



da ich stets mit einem Überschuß an  $H_2S$  arbeitete, kommt hier als Endprodukt das  $Co(SH)_2$  in Betracht, wobei der Reaktionsverlauf von links nach rechts als vollständig anzunehmen ist, weil ein Zusatz von  $Na_2SO_3$  benutzt wurde.

Weiterhin ist es wahrscheinlich, daß bei den höchsten Verdünnungen das Dihydrosulfid hydrolytisch gespalten wird:



Diese Annahme wird durch die oben erwähnte Übereinstimmung in den Löslichkeitswerten bei den Fällungen mit  $Na_2S$  einerseits und  $H_2S$  andererseits, gestützt.

Den Löslichkeitswert:  $1,0 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co sprechen wir dem  $Co(SH)_2$  zu.

**Zusammenfassung**

Es werden selenokolorimetrische Lichtabsorptionsmessungen an kolloidalen Nickelsulfid- und Kobaltsulfidlösungen mitgeteilt, der Fällungsreaktionsmechanismus wird theoretisch behandelt und die durch Extrapolation ermittelten Löslichkeitswerte folgenden Verbindungen zugesprochen:

$Ni(SH)(OH)$ :  $0,8 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Ni;  $Co(SH)(OH)$ :  $0,3 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co,  
 $Co(SH)_2$ :  $1,0 \cdot 10^{-50}/_0$  met. Co.

<sup>1)</sup> J. KNOX, l. c.

**Dorpat-Tartu**, Institut für wissenschaftliche Heimatforschung an der Livländischen Gemeinnützigen und Ökonomischen Sozietät, November 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1930.

## Beobachtungen zum dielektrischen Verhalten disperser Systeme

Von R. FRICKE und L. HAVESTADT

Mit einer Figur im Text

In einer vorausgehenden Publikation<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß kolloide Lösungen und Suspensionen von amphoteren und anderen Hydroxyden in Wasser durchweg DEK-Werte besaßen, die wesentlich über der DEK des Lösungsmittels lagen. Obwohl diese DEK-Werte infolge des Alterns und der dadurch gegebenen Änderung der Struktur der Primärteilchen der Hydroxyde charakteristische Gänge mit der Zeit zeigten, erwies es sich, daß das Vorhandensein von Stäbchen-solen bzw. Stäbchensuspensionen nicht die alleinige Vorbedingung für besonders hohe DEK-Werte sein kann.<sup>2)</sup> Denn auch röntgenographisch vollständig amorphe und einer bestimmten Form entbehrende Teilchen lieferten sehr hohe DEK. Aber wir konnten zeigen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Größe der elektrokinetischen Aufladung der Hydroxydteilchen und der Höhe der DEK, und zwar wurde in den von uns untersuchten beiden Fällen des Aluminium- und Zinnoxidhydrates die DEK größer mit steigender und kleiner mit fallender Ladung.<sup>3)</sup>

In vorliegender Arbeit untersuchten wir nun weiter, ob die DEK auch durch Strukturbildung in den Solen und Suspensionen beeinflusst wird, d. h. also durch Flockungs- und vor allem Thixotropieerscheinungen.<sup>4)</sup> Auch hier war das Ergebnis ein positives.

Die Messungen wurden in gleicher Weise vorgenommen wie früher.

1. Zunächst stellten wir an einer Suspension von Thoriumoxydhydrat fest, daß die Beeinflussung der DEK durch die Ladung nicht

<sup>1)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 357.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu J. ERRERA, Koll.-Ztschr. 31 (1922), 59; 32 (1923), 157, 240, 373; R. FÜRTH u. O. BLÜH, Koll.-Ztschr. 34 (1924), 259; A. SZEGVARI u. E. WIGNER, Koll.-Ztschr. 33 (1923), 218; J. J. BIKERMAN, Phys. Ztschr. 27 (1926), 769.

<sup>3)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c. S. 390.

<sup>4)</sup> H. FREUNDLICH, Ber. 61 (1928), 2227ff. Dort auch weitere Literatur. W. HELLER, Koll.-Ztschr. 50 (1930), 125.



immer so eindeutig erfolgt, wie wir es früher festgestellt hatten. Wohl fiel auch jetzt bei Verkleinerung der Oberflächenladung durch Laugen-zusatz die DEK, aber das Gleiche geschah diesmal auch bei Erhöhung der Oberflächenladung durch Säurezusatz, wenn auch in erheblich schwächerem Maße.

Das verwandte Thoriumoxydhydrat war das bereits früher be-schriebene Präparat Th II. Da die Leitfähigkeit der Suspension bei längerem Stehen in mit Gummistopfen gut verschlossener Flasche aus Jenaer Geräteglas gestiegen war, wurde vor den neuen Messungen das Thoriumhydroxyd abfiltriert, gründlich kalt ausgewaschen und neu suspendiert.

Die Versuchsdaten finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Gehalt der Thoriumhydroxyd-Suspension: 0,61 Grammatome Th in 10000 g

## I

200 g Suspension werden mit Lauge versetzt

Laugenzusatz cm <sup>3</sup> n/10-NaOH	DEK <sub>180</sub> gemessen	$\kappa_{180} \cdot 10^5$	DEK <sub>180</sub> korrigiert
0,0	101,94	2,12	102,05
0,2	98,82	3,22	99,00
0,4	95,93	4,57	96,35
0,6	93,57	5,79	94,27
0,8	91,70	6,99	92,75
1,0	90,22	8,15	91,68
1,2	88,82	9,38	90,79
1,4	87,57	10,58	90,11
1,6	86,24	11,78	89,42

## II

200 g der Suspension werden mit Säure versetzt

Säurezusatz cm <sup>3</sup> n/10-HCl	DEK <sub>180</sub> gemessen	$\kappa_{180} \cdot 10^5$	DEK <sub>180</sub> korrigiert
0,0	101,94	2,34	102,06
0,2	101,41	2,50	101,54
0,4	100,57	2,69	100,71
0,6	99,96	2,96	100,11
0,8	99,43	3,18	99,61
1,0	99,05	3,38	99,26
1,2	98,59	3,60	98,83
1,4	98,06	3,89	98,34
1,6	97,30	4,26	97,65

Durch Elektrophoreseversuche wurde festgestellt, daß auch nach Schluß der gesamten Alkalizugabe die Suspension noch kathodisch wanderte. Doch war die Wanderungsgeschwindigkeit gegenüber der

der ursprünglichen Suspension erheblich verringert. Der Säurezusatz dagegen hatte, wie zu erwarten, eine Erhöhung der kathodischen Wanderungsgeschwindigkeit bewirkt. Die Resultate dieser Kontrollversuche finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Es wandert in 5 Minuten bei 220 Volt in jeweils gleicher Versuchsanordnung die oben untersuchte Thoriumhydroxydsuspension

	Zur Kathode	Von der Anode
Nach Zusatz der gesamten Säure. . . . .	25 mm	5 mm
Ohne Zusatz . . . . .	17 mm	5 mm
Nach Zusatz der gesamten Lauge. . . . .	3 mm	5 mm

Zur Erklärung der Wirkung des Säurezusatzes hätte man evtl. daran denken können, daß das gebildete Thoriumsalz die gemessenen DEK-Werte wesentlich stärker herabdrücke, als KCl in gleich stark leitender Lösung. Es hätten dann die korrigierten Werte zu klein ausfallen müssen, da für die Korrektur Messungen an KCl-Lösungen zugrunde gelegt wurden.<sup>1)</sup> Doch zeigten besondere Versuche, daß Thoriumnitratlösungen in den für uns in Frage kommenden Konzentrationsgebieten praktisch die gleichen Depressionen der gemessenen DEK-Werte hervorriefen, wie gleich stark leitende KCl-Lösungen.<sup>2)</sup>

2. Es wurden nun weiter ganz entsprechende Untersuchungen an kolloiden Oxydhydratlösungen gemacht mit dem Ziel, den Einfluß der Flockung und der Thixotropie auf die DEK zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst als kathodisch wanderndes Kolloid eine kolloidale Aluminiumhydroxydlösung mit steigenden Mengen Natronlauge versetzt. Nach jedem Laugenzusatz wurden die DEK und die Leitfähigkeit des Systems gemessen. Es zeigte sich, daß die Laugenzusätze ein stetiges Abfallen der DEK bewirkten. Eine außerhalb der Fehlergrenze unserer Meßmethodik liegende Unstetigkeit war auch bei Beginn der Ausflockung nicht zu bemerken. Thixotropie wurde vor der Ausflockung nicht beobachtet.

Das Sol war hergestellt nach R. WINTGEN und O. KÜHN<sup>3)</sup>, und zwar war es in einem Schnell dialysator bei 70—80° 14 Tage lang

<sup>1)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c. S. 367.

<sup>2)</sup> Es wurde gefunden für eine Thoriumnitratlösung von der Leitfähigkeit  $\kappa_{180} = 5,82 \cdot 10^{-5}$  eine DEK bei 18° von 80,15 und für eine Lösung von der Leitfähigkeit  $\kappa_{180} = 10,86 \cdot 10^{-5}$  eine DEK von 78,74. Bezügl. der mit unserer Meßanordnung gefundenen DEK-Werte von KCl-Lösungen vgl. die frühere Arbeit S. 366.

<sup>3)</sup> R. WINTGEN u. O. KÜHN, Z. phys. Chem. 138 (1928), 137.



gegen Aqua dest. dialysiert<sup>1)</sup> und mit Leitfähigkeitswasser auf eine mit unserer DEK-Apparatur meßbare Konzentration verdünnt worden. Es war von vornherein milchig trübe, bildete beim Schütteln Schlieren und zeigte unter dem Kardioidultramikroskop kurze Stäbchen in lebhafter BROWN'scher Bewegung. Auch das Funkelphänomen nach SZEGVARI war deutlich vorhanden. Die Strömungsdoppelbrechung war fast so groß, wie bei einem  $V_2O_5$ -Sol. Das Röntgenogramm war das des Böhmit.<sup>2)</sup>

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Verwandt wurden 200 cm<sup>3</sup> Sol. Dieses enthielt 0,14 Grammatome Al in 10000 g

Laugenzusatz cm <sup>3</sup> n/10-NaOH	DEK <sub>180</sub> gemessen	$\alpha_{180} \cdot 10^5$	DEK <sub>180</sub> korrigiert	Bemerkungen
0,0	81,88	3,30	82,08	
0,1	81,80	3,53	82,03	
0,2	81,65	3,74	81,91	
0,3	81,50	3,98	81,80	
0,4	81,42	4,21	81,76	
0,5	81,34	4,42	81,72	
0,6	81,19	4,65	81,62	
0,7	81,11	4,89	81,59	
0,8	80,95	5,15	81,49	
0,9	80,72	5,50	81,35	
1,0	80,48	5,84	81,19	
1,1	80,28	6,20	81,09	
1,2	80,08	6,59	81,01	
1,3	79,92	7,01	80,97	
1,4	79,76	7,39	80,95	
1,5	79,60	7,82	80,94	
1,6	79,36	8,18	80,83	
1,7	79,12	8,65	80,78	
1,8	78,80	9,11	80,65	Das Sol flockt aus
1,9	78,60	9,50	80,63	
2,0	78,40	9,91	80,61	
2,1	78,18	10,31	80,58	
2,2	77,92	10,77	80,56	
2,3	77,72	11,18	80,56	
2,4	77,48	11,57	80,54	
2,5	77,20	11,98	80,49	

Auch nach dem gesamten Laugenzusatz wanderte das Sol noch kathodisch.

Wesentlich interessanter waren die Resultate, welche bei dem entsprechenden Versuch mit anodisch wandernder kolloider Zinnsäurelösung erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Im Schnelldialysator von A. GUTBIER, J. HUBER u. W. SCHIEBER, Ber. 55 (1922), 1518.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 229; vgl. auch L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c. S. 378ff.

Zur Benutzung gelangte die bereits in der vorhergehenden Arbeit verwandte Lösung Sn III.<sup>1)</sup> Da die Leitfähigkeit dieser Lösung inzwischen stark gestiegen war, wurde sie vor der Benutzung 14 Tage bei Zimmertemperatur im Schnelldialysator gereinigt und der Trockengehalt neu bestimmt. Die Lösung war fast klar, nur schwach opaleszierend und nicht strömungsdoppelbrechend.

Bei sukzessivem Säurezusatz wurde die Lösung langsam trübe und immer stärker viskös, wobei sie ganz ausgesprochen thixotropen Charakter erhielt.<sup>2)</sup> Kurz vor einsetzender Flockung wurde sie plötzlich wieder dünnflüssig.

Dementsprechend zeigte jetzt auch die DEK einen sehr charakteristischen Gang: Wie nach den früheren Beobachtungen zu erwarten, fiel die DEK mit steigendem Säurezusatz. Aber der Abfall wurde mit zunehmender Dickflüssigkeit stetig langsamer, um bei Einsetzen der Flockung plötzlich sehr viel stärker zu werden. Die Resultate finden sich in Tab. 4 und Fig. 1.

Tabelle 4

Verwandt wurden 200 cm<sup>3</sup> Sol. Dieses enthielt 0,61 Grammatome Sn in 10000 g

Säurezusatz cm <sup>3</sup> n/10-HCl	DEK <sub>18°</sub> gemessen	$\kappa_{18°} \cdot 10^5$	DEK <sub>18°</sub> korrigiert	Bemerkungen
0,0	85,79	5,71	86,47	
0,1	85,24	6,14	86,03	
0,2	84,78	6,56	85,70	
0,3	84,21	6,96	85,25	Das Sol wird langsam trübe Das Sol wird immer dick- flüssiger
0,4	83,84	7,37	85,02	
0,5	83,46	7,76	84,78	
0,6	83,15	8,02	84,56	Das Sol ist stark thixotrop
0,7	82,92	8,20	84,40	Das Sol ist wieder dünnflüssig (nicht mehr thixotrop) Das Sol flockt aus
0,8	81,97	8,60	83,61	
0,9	81,01	9,17	82,89	
1,0	80,00	9,81	82,16	

Es hat hiernach den Anschein, als ob die Thixotropie dem Fallen der DEK bei Verminderung der Oberflächenladung entgegenwirke, also gut polarisierbare Oberflächen schüfe, während bei der Flockung die DEK durch Verminderung der polarisierbaren Oberfläche stark abfällt.

Dieser Befund wird in etwa bestätigt durch folgenden: Die bereits oben verwandte kolloide Zinnsäurelösung wurde nach Verdünnen auf einen Gehalt von 0,41 Grammatomen Sn pro 10000 g Lösung

<sup>1)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c. S. 374.

<sup>2)</sup> H. FREUNDLICH, l. c.



mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Lösung trübe wurde und unmittelbar vor der Ausflockung stand. Die sofort danach vorgenommene Untersuchung hatte folgendes Resultat:

DEK <sub>18°</sub> gem.	$\alpha_{18°}$	DEK <sub>18°</sub> korr.
82,61	$5,64 \cdot 10^{-5}$	83,27

Nach 15 Stunden war der DEK-Wert noch unverändert, aber nach 4 Tagen war die Lösung thixotrop dickflüssig geworden. Die Untersuchung ergab jetzt:

DEK <sub>18°</sub> gem.	$\alpha_{18°}$	DEK <sub>18°</sub> korr.
84,09	$5,0 \cdot 10^{-5}$	84,59

Die DEK war also deutlich gestiegen. Durch kräftiges Schütteln wurde die Lösung wieder dünnflüssig. Nach dem Schütteln ergaben die Messungen:

DEK <sub>18°</sub> gem.	$\alpha_{18°}$	DEK <sub>18°</sub> korr.
83,31	$5,36 \cdot 10^{-5}$	83,90

Die DEK war also wieder abgefallen.

3. In scheinbarem Widerspruch zu diesen Ergebnissen stehen aber unsere Resultate an Gelatinelösungen. Hier wurden folgende Versuche gemacht:

Gelatine (Qualität extra von E. MERCK) wurde 8 Tage in häufig erneuertem kalten destillierten Wasser gewaschen und anschließend daraus eine, bezogen auf das Gewicht der ursprünglichen Gelatineblätter 1,8%ige Lösung in der Wärme hergestellt. Die Lösung kam noch warm in den Meßkondensator. Die erste Messung wurde nach 5 Minuten vorgenommen. Dann folgten weitere Messungen in bestimmten Zeitabständen. Nach 5 Minuten war die Temperatur der Lösung bereits 21,4°, nach 10 Minuten 18,8°, nach 15 Minuten 18,4° und nach 20 Minuten 18,2°. Die Resultate finden sich in Tabelle 5. Am Schluß der Messungsreihe war die Gelatinelösung völlig zum Gel erstarrt.

Man ersieht aus der Tabelle 5, daß die DEK der ruhig stehenden Gelatinelösung mit der Zeit abnimmt. Wenn diese Abnahme mit der bekannten Strukturbildung in ruhig stehenden Gelatinelösungen<sup>1)</sup>

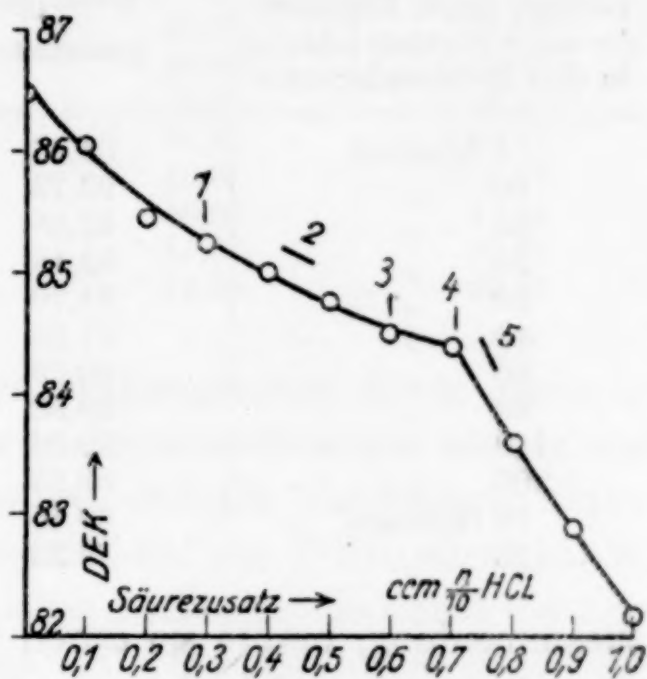


Fig. 1

- 1 Das Sol wird langsam trübe. 2 Das Sol wird immer visköser. 3 Das Sol ist stark thixotrop. 4 Das Sol ist wieder dünnflüssig (nicht mehr thixotrop). 5 Das Sol flockt aus

<sup>1)</sup> Über die Thixotropie von Gelatinelösungen vgl. H. FREUNDLICH u. H. A. ABRAMSON, Z. phys. Chem. 131 (1928), 278.

Tabelle 5  
1,8 %ige Gelatinelösung

Beobachtungszeit, ge- rechnet nach Einfüllen der noch warmen Lösung in den Meßkondensator	DEK <sub>180</sub> gemessen	$\alpha_{180} \cdot 10^5$	DEK <sub>180</sub> korrigiert
5 Minuten	94,43	5,48	95,05
10 "	93,73	5,43	94,34
15 "	92,95	5,41	93,55
20 "	92,48	5,41	93,08
30 "	91,70	5,38	92,30
40 "	91,23	5,36	91,82
60 "	90,69	5,34	91,28
80 "	90,38	5,34	90,97
140 "	90,06	5,31	90,64
200 "	89,83	5,31	90,41
18 Stunden	89,44	5,46	90,06
23 "	89,28	5,46	89,90

zusammenhing, mußte sie durch Schmelzen der Gelatine rückgängig gemacht werden. Dies war auch tatsächlich der Fall, wie man aus Tabelle 6 ersieht. Die  $p_H$  der Gelatinelösung war  $\sim 5,2$  und wurde im Gegensatz zur Leitfähigkeit (vgl. Tabelle 5 und 6) durch das Durchschmelzen nicht meßbar verändert.

Tabelle 6

## I

Die erstarrte Gelatinelösung von Tabelle 5 wird geschmolzen, neu eingefüllt und neu gemessen

Beobachtungszeit, ge- rechnet wie in Tab. 5	DEK <sub>180</sub> gemessen	$\alpha_{180} \cdot 10^5$	DEK <sub>180</sub> korrigiert
5 Minuten	94,28	6,22	95,10
10 "	93,73	6,07	94,50
15 "	92,79	5,99	93,54
25 "	91,78	5,92	92,51
35 "	91,16	5,88	91,88
50 "	90,84	5,85	91,55
70 "	90,45	5,85	91,16
100 "	89,99	5,82	90,70
130 "	89,83	5,79	90,53
3 Stunden	89,67	5,79	90,37
18 "	88,82	6,07	89,59
24 "	88,58	6,07	89,35

## II

Nach 4 Tagen wird die Gelatinelösung wieder geschmolzen, neu eingefüllt und gemessen

5 Minuten	92,87	11,11	95,68
10 "	92,01	11,06	94,79
15 "	91,55	11,00	94,30
25 "	91,00	10,93	93,72



Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beobachtungszeit, gerechnet wie in Tab. 5	DEK <sub>18°</sub> gemessen	$\kappa_{18°} \cdot 10^5$	DEK <sub>18°</sub> korrigiert
35 Minuten	90,53	10,90	93,23
45     "	90,14	10,86	92,82
65     "	89,75	10,86	92,43
85     "	89,44	10,86	92,12
145    "	88,89	10,86	91,57
205    "	88,74	10,86	91,42
18 Stunden	87,26	11,00	90,01
23     "	87,18	11,00	89,93

Zur Erklärung des scheinbaren Widerspruches dieser Beobachtungen gegen die oben besprochenen an Zinnsäurelösungen könnte man die an sich plausible Annahme machen, daß die Ausbildung thixotroper Strukturen nur dort verringernd auf die DEK einwirkt, wo irgendwie langgestreckte Kolloidteilchen vorliegen, die durch die Ausbildung des thixotropen Zustandes an Orientierungsfähigkeit einbüßen. Doch fehlt unseres Wissens bisher jeder sonstige Anhaltspunkt für die Annahme langgestreckter Gelatineteilchen.

4. In Übereinstimmung mit Messungen von A. PIEKARA<sup>1)</sup> und im Gegensatz zu denen von R. KELLER<sup>2)</sup> ergab sich auch nach unserer Meßmethode, daß kolloide Goldlösungen praktisch dieselbe DEK besaßen wie reines Wasser. Wir untersuchten sowohl ein blaues Sol, welches durch elektrische Zerstäubung nach BREDIG gewonnen, als auch ein hochrotes, welches nach der Formaldehydmethode ZSIGMONDY's hergestellt war.

5. Das dielektrische Verhalten von Suspensionen und Solen erscheint, wie man aus Obigem ersieht, noch in manchen Punkten widerspruchsvoll. Doch ist schon so viel zu erkennen, daß die von SZEGVARI und WIGNER für Stäbchensole gegebene Theorie<sup>3)</sup> nicht anwendbar ist, weil sie Unabhängigkeit der DEK von Dispersitätsgrad und Aufladung verlangt. Weitere sich ebenfalls nicht bestätigende Folgerungen aus der SZEGVARI-WIGNER'schen Gleichung wurden bereits früher erwähnt.<sup>4)</sup>

Eine unerlaubte Annahme bei der Ableitung der Gleichung scheint uns vor allem die zu sein, daß die DEK des Wassers in der

<sup>1)</sup> A. PIEKARA, Koll.-Ztschr. 52 (1930), 179.

<sup>2)</sup> R. KELLER, Koll.-Ztschr. 29 (1921), 193.

<sup>3)</sup> A. SZEGVARI u. E. WIGNER, Koll.-Ztschr. 33 (1923), 218; vgl. auch J. J. BIKERMAN, Phys. Ztschr. 27 (1926), 769.

<sup>4)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c. S. 393, Anm. 2.

Zone der elektrokinetischen Doppelschicht gleich der des Wassers schlechthin gesetzt wird.

Vorstehende Untersuchungen wurden ebenso wie die bereits publizierte Arbeit über das dielektrische Verhalten von Oxydhydraten<sup>1)</sup> ausgeführt mit Unterstützung von seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche dem einen von uns (HAVESTADT) ein Stipendium gewährte und die meisten der erforderlichen Apparate stellte. Die Arbeit mußte infolge Fortganges des einen von uns (HAVESTADT) vorläufig abgebrochen werden. Wir möchten nicht verfehlen, der Notgemeinschaft auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung unseren besten Dank zu sagen.

---

<sup>1)</sup> L. HAVESTADT u. R. FRICKE, l. c.

**Münster i. W.**, Chemisches Institut der Universität.

**Greifswald**, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Dezember 1930.